

THESES

présentées à l'Université I de NANCY
pour obtenir le Grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
par

Jean MULLER
Ingénieur E.N.S.I.C.

PREMIERE THESE

INFLUENCE DE ClH ET DE BrH
SUR LA PYROLYSE D'ALCANES
(Ethane, Néopentane, Isobutane)
VERS 500° C

DEUXIEME THESE

SUR LE MECANISME DE L'OXYDATION
NON ISOTHERME DU PROPANE

SOUTENUES LE SEPTEMBRE 1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MM.	M.	NICLAUSE	Président
	R.	MARTIN	Examineurs
	L.	DE MOURGUES	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555415_0010

THESES

présentées à l'Université I de NANCY
pour obtenir le Grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
par

Jean MULLER

Ingénieur E.N.S.I.C.

PREMIERE THESE

INFLUENCE DE ClH ET DE BrH
SUR LA PYROLYSE D'ALCANES
(Ethane, Néopentane, Isobutane)
VERS 500°C

DEUXIEME THESE

SUR LE MECANISME DE L'OXYDATION
NON ISOTHERME DU PROPANE

SOUTENUES LE SEPTEMBRE 1973, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MM.	M.	NICLAUSE	Président
	R.	MARTIN	Examineurs
	L.	DE MOURGUES	

W 2 1 1 5

THESE

Présentée à l'Université de Leyde
pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences Physiques

par
M. J. H. VAN DER
KAMPE

PREMIERE PARTIE

INFLUENCE DE C₁H₄ ET DE C₂H₆ SUR LA PYROLYSE D'ALCANES (Éthane, Néopentane, Isobutane) VERS 500°C



DEUXIEME PARTIE

ETUDE LE MÉCANISME DE L'OXYDATION
DES ALCANES EN GÉNÉRAL

Présentée à l'Université de Leyde pour obtenir le grade de Docteur en Sciences Physiques

1957

Prof. M. J. H. VAN DER KAMPE
Prof. M. J. H. VAN DER KAMPE
Prof. M. J. H. VAN DER KAMPE

A mon Maître

Monsieur M. NICLAUSE

Professeur à l'Université I de Nancy

et à l'E.N.S.I.C.

Hommage respectueux

A mes parents,

A ma femme,

En témoignage d'affection

AVANT - PROPOS

Le présent travail nous a été proposé par Monsieur le Professeur M. NICLAUSE et a été réalisé sous sa bienveillante direction au Laboratoire de Chimie Générale de Nancy, dans le cadre de l'Equipe de Recherche n° 136 Associée au C.N.R.S.

Nous tenons à exprimer ici à notre Maître notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a constamment porté à nos recherches et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir dans son laboratoire.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur R. MARTIN d'avoir accepté de faire partie du Jury chargé d'examiner cette thèse.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur L. DE MOURGUES, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a accepté de nous parrainer devant cet organisme et qui, malgré l'éloignement, a bien voulu faire partie de la commission d'examen.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Directeur Général du C.N.R.S. pour l'aide matérielle qu'il nous a accordée, et à Monsieur le Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour les facilités dont l'Ecole nous a fait bénéficier.

Nous ne saurions oublier tous nos camarades de laboratoire, en particulier F. BARONNET, Chargé de Recherche et G. SCACCHI, Maître-Assistant, qui nous ont fait bénéficier de leur expérience et qui ont su créer une ambiance amicale et très sympathique.

Ces témoignages de gratitude seraient incomplets si le personnel technique et administratif n'y était associé ; tout au long de ce travail et lors de la réalisation matérielle de ce mémoire, son amabilité et sa compétence nous ont été très précieuses.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION.</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE : POSITION DU PROBLEME.</u>	3
A - Généralités.	5
B - Mécanisme d'accélération ou d'inhibition de la pyrolyse d'alcanes par des corps hydrogénés.	5
C - Exemples d'application du mécanisme.	10
D - Conclusion.	11
<u>DEUXIEME PARTIE : EXEMPLE DE LA PYROLYSE DE L'ETHANE.</u>	13
I - <u>RAPPELS SUR LA PYROLYSE DE L'ETHANE PUR.</u>	15
II - <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX.</u>	16
A - Ethane-ClH (produits principaux et mineurs).	17
B - Ethane-BrH (produits principaux et mineurs).	18
C - Consommation de ClH ou BrH.	19
D - Effets de parois.	19
III - <u>INTERPRETATION ET DISCUSSION.</u>	20
A - Mécanisme proposé.	20
B - Produits principaux (cas de ClH et BrH).	22
C - Produits mineurs (cas de ClH et BrH).	24
D - Consommation de ClH ou BrH.	27
E - Effets de parois.	28
F - Comparaison à d'autres résultats expérimentaux.	28
IV - <u>CONCLUSION PARTIELLE.</u>	31
<u>TROISIEME PARTIE : EXEMPLE DE LA PYROLYSE DU NEOPENTANE.</u>	33
I - <u>RAPPELS SUR LA PYROLYSE DU NEOPENTANE PUR.</u>	35
II - <u>ETUDE DES MELANGES néo C₅H₁₂-ClH.</u>	37
A - Formation de chlorure de tertibutyle et consommation de ClH.	37

B - Résultats expérimentaux.	41
1) Formation de méthane.	42
2) Produits mineurs.	42
3) Effets de parois.	43
C - Interprétation et discussion.	43
1) Mécanisme proposé.	43
2) Formation de méthane.	46
3) Produits mineurs.	48
D - Conclusion partielle.	48
III - <u>ETUDE DES MELANGES néo C₅H₁₂-BrH.</u>	49
A - Formation de bromure de tertiobutyle et consommation de BrH.	49
B - Résultats expérimentaux.	50
1) Formation de méthane.	50
2) Produits mineurs.	50
3) Effets de parois.	50
C - Interprétation et discussion.	51
1) Mécanisme proposé.	51
2) Formation de méthane.	53
3) Produits mineurs.	55
D - Conclusion partielle.	55
IV - <u>COMPARAISON A D'AUTRES RESULTATS EXPERIMENTAUX.</u>	57
<u>QUATRIEME PARTIE : EXEMPLE DE LA PYROLYSE DE L'ISOBUTANE.</u>	63
I - <u>RAPPELS ET COMPLEMENTS SUR LA PYROLYSE DE L'ISOBUTANE PUR.</u>	65
II - <u>ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES i-C₄H₁₀-YH.</u>	71
A - Produits principaux.	71
1) Cas de ClH.	71
2) Cas de BrH.	72
B - Etude de traces.	72
C - Consommation de YH.	72
D - Effets de parois.	73
III - <u>MECANISMES PROPOSES.</u>	73
A - Cas des mélanges i-C ₄ H ₁₀ -ClH.	73
B - Cas des mélanges i-C ₄ H ₁₀ -BrH.	78
C - Discussion.	82
IV - <u>CONCLUSION PARTIELLE.</u>	84

RESUME ET CONCLUSIONS.

87

ANNEXES.

- I - Méthodes expérimentales et produits utilisés.
- II - Energies de dissociation de liaison, énergies d'activation, cas de ClH.
- III - Méthode de linéarisation dans le cas C_2H_6-BrH .
- IV - Amorçage de la pyrolyse de l'éthane.
- V - Choix de la température d'expérience pour l'étude de la pyrolyse du néopentane et de l'isobutane.
- VI - Détermination de la vitesse initiale de la pyrolyse du néopentane.

BIBLIOGRAPHIE.

FIGURES.

I N T R O D U C T I O N

En 1966, M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET et G. SCACCHI ont proposé et étudié, de façon détaillée, un mécanisme de modification, par addition d'un corps hydrogéné, de la vitesse initiale de décomposition thermique homogène d'une substance organique (hydrocarbure saturé, en particulier), comportant une seule équation stoechiométrique primaire principale (¹).

Le but de ce mémoire est

- de comparer les prévisions faites à partir de ce mécanisme théorique avec l'expérience dans le cas de l'influence d'hydracides (ClH, BrH) sur la pyrolyse de l'éthane ou du néopentane
- de tenter de généraliser ce mécanisme, à l'aide d'une étude expérimentale de la pyrolyse de l'isobutane en présence de ClH ou BrH, à des substances se décomposant selon deux équations stoechiométriques primaires principales.

Dans une première partie, nous situerons le problème en rappelant brièvement le mécanisme théorique général d'accélération ou d'inhibition de pyrolyses d'alcanes par transfert d'hydrogène.

Les seconde et troisième parties seront respectivement consacrées aux exemples de l'éthane et du néopentane.

Nous présenterons, dans une quatrième partie, nos résultats expérimentaux et nos conclusions sur l'étude de l'exemple de l'isobutane.

PREMIERE PARTIE

POSITION DU PROBLEME

A - Généralités.

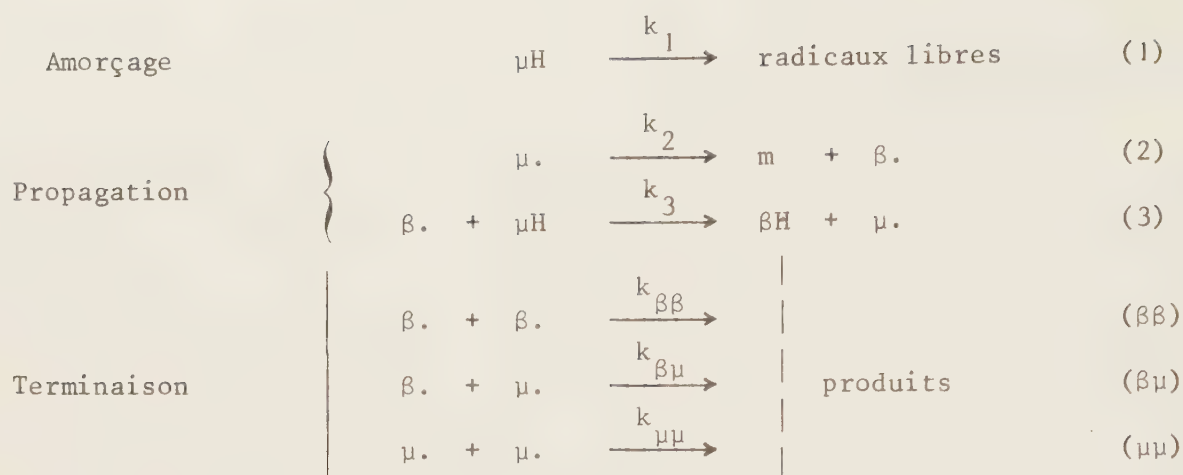
Les réactions de pyrolyse ("craquage") en phase gazeuse des hydrocarbures saturés ont donné lieu à un nombre considérable de recherches tant universitaires qu'industrielles [cf. par ex. (2) à (7)]. Le laboratoire de Chimie Générale de Nancy y a, quant à lui, consacré une part importante de son activité. En particulier, une étude des effets accélérateur ou inhibiteur de corps hydrogénés ajoutés sur la pyrolyse d'alcanes a été entreprise en raison de son importance pratique et fondamentale, d'une part parce que la décomposition thermique des alcanes est à la base de nombreuses fabrications de la grande industrie chimique organique, d'autre part parce qu'elle contribue à élucider de nombreux mécanismes réactionnels.

Cette question, surtout sous l'aspect des inhibitions a déjà fait l'objet de nombreuses études. Nous n'en ferons pas ici l'historique ; il existe des mises au point très complètes sur les inhibitions de réactions en chaînes, telle celle de GOWENLOCK (8). Nous rappellerons simplement l'ensemble des travaux effectués au Laboratoire de Chimie Générale de Nancy.

Il a d'abord été proposé un mécanisme général théorique d'accélération et d'inhibition, par transfert d'hydrogène, de réactions en chaînes de décomposition (1). Les précisions issues de ce mécanisme ont ensuite été confrontées à l'expérience sur un certain nombre d'exemples.

B - Mécanisme d'accélération ou d'inhibition de la pyrolyse d'alcanes par des corps hydrogénés.

A l'instant initial, le mécanisme de pyrolyse homogène en chaînes d'une substance organique μH (hydrocarbure saturé par exemple) peut souvent être schématisé de la manière suivante, en utilisant le symbolisme " β , μ " (9) :



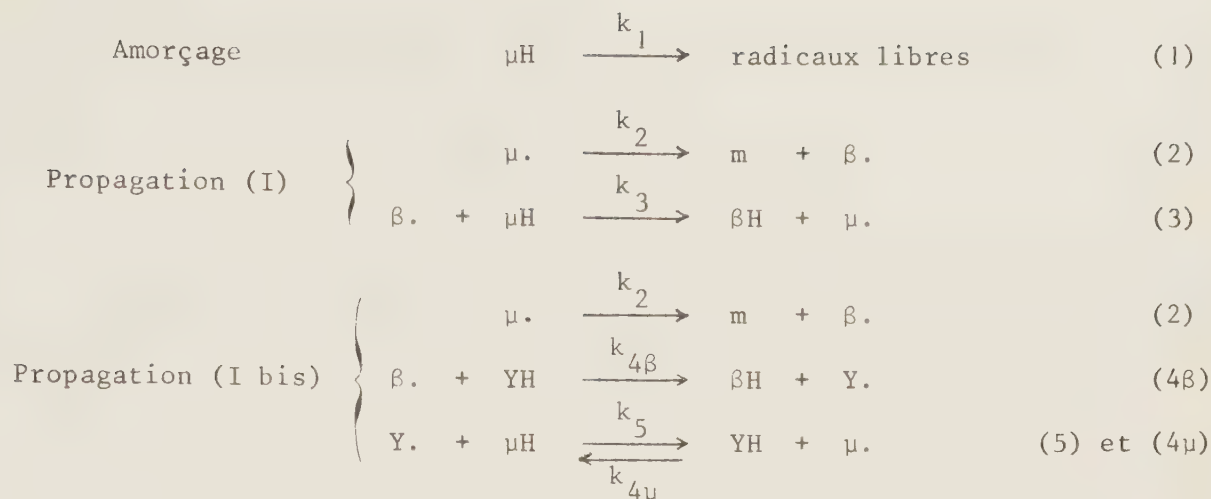
Dans ce schéma, μH est la substance organique pyrolysée, $\mu.$ désigne le radical libre porteur de chaîne qui se décompose monomoléculairement, et $\beta.$ celui qui réagit bimoléculairement avec μH en lui arrachant un atome d'hydrogène. Les produits principaux de pyrolyse de μH sont : m et βH .

Ce mécanisme représente symboliquement, mais rigoureusement, la pyrolyse de certaines substances (éthane et néopentane par exemple) n'impliquant qu'une seule équation stoechiométrique primaire principale.

Le mécanisme ne doit être considéré que comme schématique dans le cas de substances (isobutane, par exemple) dont la décomposition implique plusieurs équations stoechiométriques primaires principales. En effet, la chaîne cinétique comporte alors plusieurs sortes de "maillons" de décomposition ; il y a plusieurs sortes de radicaux $\beta.$ ($\beta_1., \beta_2., \dots$) et plusieurs formes isomères du radical $\mu.$.

On notera également que la pyrolyse de certains hydrocarbures saturés ne peut être considérée comme homogène que dans certaines conditions (c'est le cas de l'éthane dont la décomposition n'est homogène, en première approximation, que dans un réacteur "vide" [de rapport surface/volume (en abrégé s/v) de l'ordre de $0,8 \text{ cm}^{-1}$], non traité).

Pour tenter de donner une représentation synthétique d'effets d'accélération et d'inhibition, par des corps hydrogénés (YH), de la pyrolyse de substances organiques (μH), il a été proposé et analysé un mécanisme symbolique (¹). Si l'on suppose que le corps hydrogéné YH ajouté n'augmente pas la vitesse d'amorçage des chaînes, ce mécanisme s'écrit :



Terminaison : recombinaison, deux à deux, des atomes ou radicaux porteurs de chaîne $\mu.$, $\beta.$ et $\text{Y}.$

Ce schéma suppose essentiellement que les radicaux libres $\beta.$ et $\mu.$ (porteurs de chaîne dans la décomposition de μH pur) peuvent réagir avec YH en donnant un radical libre $\text{Y}.$, thermiquement stable, mais susceptible de réagir avec μH , en régénérant YH .
Il se propage alors un autre type (I bis) de décomposition en chaînes de μH , faisant participer les nouveaux radicaux libres $\text{Y}.$, mais conduisant à la même équation stoechiométrique que (I), à savoir :



On note que, dans ce schéma, YH n'est pas consommé, dans la propagation des chaînes ; en revanche, certains nouveaux processus de terminaison peuvent conduire à une consommation de YH .

On peut noter que, dans le cas général, YH exerce à la fois, sur la pyrolyse de μH :

- une influence inhibitrice due au fait que YH tend à faire apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes,
- une influence accélératrice, due au fait que YH fait apparaître un nouveau type (I bis) de décomposition en chaînes de μH ,
- éventuellement, une seconde influence accélératrice, si la présence de YH accroît sensiblement la vitesse d'amorçage des chaînes.

Remarquons que, lors de la décomposition de μH pur, on a :

$$\frac{(\beta.)}{(\mu.)} = \frac{k_2}{k_3 (\mu\text{H})_0}$$

Les valeurs de k_2 et $k_3 (\mu\text{H})_0$ conditionnent donc les concentrations relatives des radicaux libres $\beta.$ et $\mu.$ et, par suite, les importances relatives des trois processus possibles de terminaison $(\beta\beta)$, $(\beta\mu)$ et $(\mu\mu)$ dans la décomposition de μH pur.

L'étude théorique de l'influence cinétique globale de YH, dans le cas général, serait extrêmement complexe. Elle est relativement plus simple lorsqu'on envisage l'un ou l'autre des deux cas limites, a priori possibles, suivants :

- 1er cas limite : $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$; la concentration stationnaire des radicaux $\beta.$ est très supérieure à celle des radicaux $\mu.$.
- 2ème cas limite : $k_2 \ll k_3 (\mu\text{H})_0$; la concentration stationnaire des radicaux $\mu.$ est très supérieure à celle des radicaux $\beta.$.

Afin d'alléger la rédaction de ce mémoire, nous nous contenterons de rappeler les résultats essentiels découlant de ces deux cas limites.

Précisons tout de suite que la pyrolyse du néopentane ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ correspond au premier cas limite, tandis que la décomposition thermique de l'éthane ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ relève du second cas limite [cf. début des parties II et III de ce mémoire] .

1) 1er cas limite : $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$.

En l'absence de YH, on a : $(\mu.) \ll (\beta.)$ et la terminaison des chaînes implique essentiellement le processus $(\beta\beta)$. Le calcul montre ⁽¹⁾ qu'alors YH exerce, à la fois, une influence accélératrice et une influence inhibitrice sur la pyrolyse de μH . Le résultat global de ces deux effets opposés peut être une accélération, par YH, de la décomposition de μH ; la condition pour qu'il en soit ainsi* est, en première approximation, que le radical libre Y. soit plus réactif que le radical libre $\beta.$ vis-à-vis de μH : $k_5 > k_3$. (Dans le cas contraire*, YH ne peut qu'inhiber la pyrolyse de μH).

* en supposant qu'il n'y a pas de nouvel amorçage des chaînes dû à YH.

Nous nous bornerons, dans ce paragraphe, à signaler rapidement deux sous-cas limites résultant des inégalités :

$$k_3 (\mu H)_0 \ll k_2$$

$$k_3 \ll k_5$$

premier sous-cas limite : $k_3 (\mu H)_0 < k_5 (\mu H)_0 \ll k_2$

On peut montrer que, dans ce cas, la terminaison des chaînes se fait essentiellement par recombinaison deux à deux des porteurs de chaînes β . et Y . .

deuxième sous-cas limite : $k_3 (\mu H)_0 \ll k_2 \ll k_5 (\mu H)_0$

On peut montrer que, dans ce cas, la terminaison des chaînes se fait essentiellement par recombinaison deux à deux des porteurs de chaînes β . et μ . .

2) 2ème cas limite : $k_2 \ll k_3 (\mu H)_0$.

En l'absence de YH , on a : $(\beta.) \ll (\mu.)$ et le processus de terminaison prépondérant est $(\mu\mu)$. Le calcul ⁽¹⁾ montre qu'alors YH exerce une influence purement inhibitrice* sur la pyrolyse de μH (quelles que soient, cette fois, les valeurs relatives de k_3 et k_5).

L'interprétation physique de ces deux cas limites peut être la suivante : dans le schéma cinétique proposé ci-dessus, le processus (3) de la propagation (I) est dédoublé par la séquence (4 β) (5) de la propagation (I bis). Rappelons que les deux propagations conduisent à la même stoechiométrie. Dans le premier cas, avec μH pur, c'est le processus (3) qui limite la vitesse de la réaction globale [d'où $(\beta.) \gg (\mu.)$ et la présence de k_3 dans l'expression de la vitesse globale de la réaction sans additif YH] ; dans ce cas, le dédoublement de cette étape limitative par (4 β) et (5) tend à accélérer la pyrolyse. Globalement, nous observons une accélération si cet effet l'emporte sur l'effet inhibiteur dû aux terminaisons nouvelles.

* en supposant toujours que YH n'introduit pas de nouvel amorçage des chaînes.

Dans le second cas, le processus (2) limite la vitesse de la réaction globale [d'où $(\mu.) \gg (\beta.)$ et la présence de k_2 dans l'expression de la vitesse globale de la réaction sans additif YH] ; le dédoublement de (3) par une séquence (4 β) et (5) ne peut pas conduire à une accélération de la réaction globale.

C - Exemples d'application du mécanisme.

Différentes substances YH, de nature minérale ou organique, peuvent être envisagées. Des oléfines telles que propène ou isobutène ont déjà été essayées sur divers alcanes et les résultats expérimentaux ont été comparés avec succès aux conclusions que laisse prévoir le mécanisme présenté ci-dessus (¹⁰ a) (¹³ a) (¹⁴) (¹⁵). En outre, l'effet, essentiellement inhibiteur, de ces oléfines a permis, dans certains cas, de mieux comprendre les phénomènes d'auto-inhibition de réactions en chaînes [cf. par ex. (¹⁰ a)].

Pour obtenir une analyse simple et précise d'un système alcane-YH, des hydracides tels que ClH ou BrH sont particulièrement intéressants, car ils permettent d'accéder directement, à partir des dosages chromatographiques, aux vitesses de formation des produits de pyrolyse, sans tenir compte de la décomposition propre de la substance YH (souvent difficile à évaluer avec d'autres corps que les hydracides).

C'est ainsi qu'une étude comparée a été effectuée sur l'éthane* et le néopentane*, avec, comme additif, l'hydrogène sulfuré SH₂. Les influences opposées de cet additif YH sur les deux alcanes sont explicables par le mécanisme théorique que nous avons rappelé dans le § B.

a) Influence de SH₂ (YH) sur la pyrolyse du néopentane (μ H).

L'expérience montre que SH₂ accélère la pyrolyse du néopentane (¹⁰ a) (¹⁶ a). Or, dans les conditions usuelles d'expérimentation, la décomposition thermique du néopentane (μ H) relève précisément du premier cas limite [$k_3 (\mu$ H)₀ $\ll k_2$]. L'effet accélérateur de SH₂ (YH) sur cette

* Nous verrons, au début des 2e et 3e parties de ce mémoire, que ces hydrocarbures sont des modèles intéressants, car ils relèvent, respectivement, des deux cas limites rappelés précédemment.

réaction peut donc être expliqué à l'aide du mécanisme général précité. Ici, μ . représente le radical néopentyle, β . le radical méthyle et Y. le radical HS. ; m représente l'isobutène et β H le méthane.

b) Influence de SH_2 -(YH) sur la pyrolyse de l'éthane (μ H).

L'expérience montre qu'à l'inverse de la décomposition thermique du néopentane, la pyrolyse de l'éthane (μ H) relève du deuxième cas limite $[k_2 \ll k_3 (\mu\text{H})_0]$ (¹³). L'effet inhibiteur de SH_2 (YH) sur cette réaction (¹⁶) est donc compatible avec le mécanisme général ci-dessus. Ici, μ . représente le radical $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, β . l'atome H. et Y. le radical HS. ; m représente l'éthylène et β H l'hydrogène.

D - Conclusion.

Dans ce contexte, il était intéressant d'étudier l'influence de ClH ou BrH sur les pyrolyses de l'éthane et du néopentane et de disposer ainsi d'un ensemble de résultats décrivant l'action de trois hydracides sur des hydrocarbures correspondant aux deux cas limites rappelés précédemment.

Il n'y avait en effet, à notre connaissance, aucune étude de ce genre avec ClH et BrH sur un hydrocarbure qui, comme l'éthane, correspond au second cas limite.

En ce qui concerne le premier cas limite, des études de l'influence de ces hydracides avaient été décrites par quelques auteurs. Au moment où nous avons commencé ce travail, ANDERSON et BENSON avaient succinctement signalé l'effet accélérateur de ClH sur la pyrolyse du néopentane (¹⁷) ; IMAI et TOYAMA avaient étudié l'influence accélératrice de ClH et BrH sur la pyrolyse de l'acétaldéhyde* (¹⁸). Nous comparerons nos résultats respectifs et nous les discuterons.

* L'acétaldéhyde relève, en effet, du même cas limite que le néopentane (⁴⁴) (⁴⁵).

Pendant l'exécution de ce mémoire sont parues 3 notes (¹⁹) (²⁰) (²¹) qui le résument partiellement.

Deux articles détaillés (²²) (²³) reprendront les résultats de nos 2e et 3e parties que nous avons présentées fin août 73 au 3e Symposium International "Gas Kinetics" à Bruxelles.

-:-:-:-

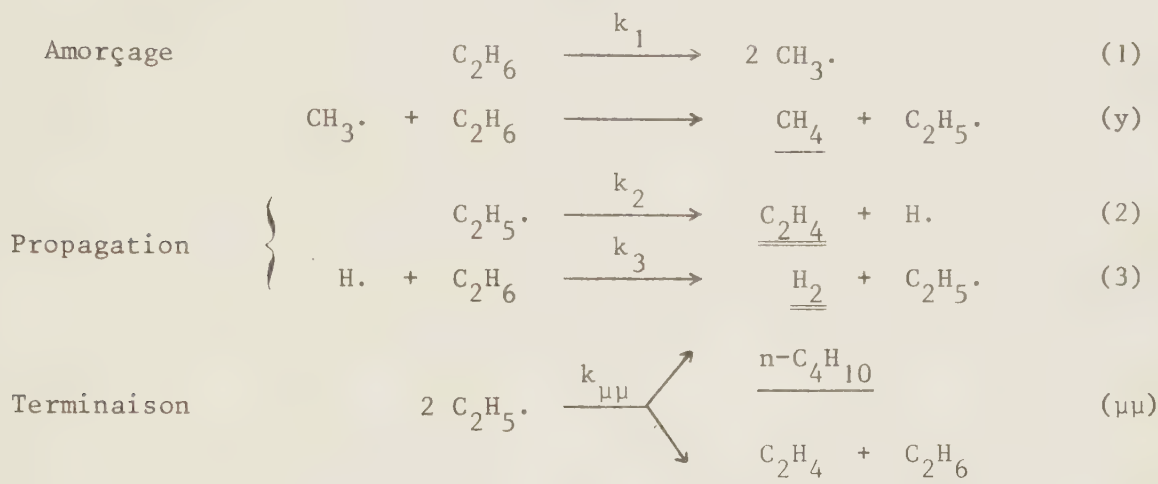
DEUXIEME PARTIE

EXEMPLE DE LA PYROLYSE

DE L'ETHANE

I - RAPPELS SUR LA PYROLYSE DE L'ETHANE PUR.

Après de longues controverses, il est maintenant admis que la pyrolyse homogène de l'éthane pur peut être essentiellement représentée par le mécanisme radicalaire en chaînes longues suivant ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ :



La vitesse initiale de pyrolyse de l'éthane, dans un réacteur "vide", non traité, s'écrit alors :

$$-\left[\frac{d(C_2H_6)}{dt}\right]_0 \approx \left[\frac{d(C_2H_4)}{dt}\right]_0 = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{\mu\mu}}\right)^{1/2} (C_2H_6)_0^{1/2}$$

Ce mécanisme permet de rendre compte de l'ensemble des résultats observés par différents auteurs.

a) Processus d'amorçage :

La vitesse initiale de formation des traces de méthane représente aussi celle du processus (1) d'amorçage des chaînes. Cette vitesse, contrairement à celle d'autres produits de pyrolyse, ne dépend ni de l'étendue des parois du réacteur, ni du traitement chimique qu'elles ont subi. La pyrolyse de l'éthane est donc amorcée par un processus homogène. Ce processus d'amorçage (1) ne devient d'ordre pratiquement égal à 1 qu'au-delà de 100 mm Hg environ ⁽³³⁾.

b) Processus de propagation :

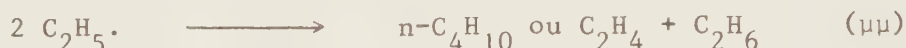
Les processus de propagation (2) et (3) permettent d'interpréter la stoechiométrie primaire principale de la réaction :



La constante de vitesse k_2 augmente avec la pression dans nos conditions expérimentales ($T \approx 540^\circ\text{C}$ et $P_0 \approx 50 \text{ mm Hg}$) ; elle varie sensiblement comme $P_0^{1/2}$ (¹²). Cela explique l'ordre global expérimental n_0 voisin de 1.

c) Processus de terminaison :

La terminaison des chaînes, en réacteur "vide", non traité, se fait essentiellement par recombinaison des radicaux $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$:



Il est important de remarquer que, en accord avec le choix de la terminaison par combinaison de radicaux $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, on a :

$$(\text{H}\cdot) \ll (\text{C}_2\text{H}_5\cdot)$$

en effet,

$$k_2 \ll k_3 (\text{C}_2\text{H}_6)_0$$

L'éthane, dont la pyrolyse est représentée par une seule équation stoechiométrique primaire principale, constitue donc un modèle intéressant pour l'étude de l'influence de corps hydrogénés sur la pyrolyse d'hydrocarbures saturés, car il relève du deuxième cas limite envisagé dans la première partie.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La décomposition thermique de l'éthane en présence de ClH ou BrH a été étudiée, à l'aide d'un montage statique à volume constant, vers 540°C , dans des réacteurs en Pyrex, généralement "vides" (de rapport s/v proche de $0,8 \text{ cm}^{-1}$) et avec une pression d'hydrocarbure constante de 50 mm Hg^* .

On a considéré des mélanges tels que :

$$x = (\text{YH})_0 / (\text{C}_2\text{H}_6)_0 \leq 0,40$$

* On trouvera en annexe I une description des méthodes expérimentales et produits utilisés.

A - Ethane-ClH*.

1) Produits principaux.

Comme dans le cas de l'éthane pur (¹²) (¹³), les seuls produits principaux sont C_2H_4 et H_2 .

Les courbes $P^{C_2H_4}$ et P^{H_2} vs temps sont pratiquement confondues et linéaires pendant 10 mn. La stoechiométrie primaire principale de décomposition de C_2H_6 en présence de ClH est donc la même qu'en absence de ClH :



La vitesse initiale commune de formation d'éthylène et d'hydrogène $[(V_o)_{ClH}]$ en présence de ClH est sensiblement la même que celle observée en absence de ClH $[V_o]$.

ClH n'a donc pas d'effet cinétique sensible sur la pyrolyse de l'éthane.

On peut noter cependant une augmentation d'environ 10 % de $[(V_o)_{ClH}]$ dans

le cas où $x = (ClH)_o / (C_2H_6)_o = 0,40$ par rapport au cas de l'éthane pur.

(Les variations du rapport des vitesses initiales de formation de C_2H_4 en présence et en absence de ClH en fonction de x sont représentées sur la figure 1, courbe a).

2) Produits mineurs.

a) méthane : on constate une augmentation sensible de la vitesse initiale de formation du méthane, en réacteur "vide", en présence de ClH. Elle est de l'ordre de 35 % pour $x = 0,20$ et de 50 % pour $x = 0,40$. En réacteur "garni", traité à PbO, la formation de méthane n'est pratiquement pas modifiée par rapport au cas de la pyrolyse de l'éthane pur.

(Sur la figure 1, courbe b, nous avons représenté le rapport des vitesses initiales de formation de CH_4 , en présence et en absence de ClH, en fonction de x et le point représentatif du réacteur "garni", traité à PbO, pour $x = 0,20$).

* Nous avons fait cette étude à 540°C.

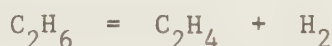
b) n-butane : ClH a un léger effet inhibiteur sur la production de n-butane (la figure 1, courbe c, montre les variations du rapport des vitesses initiales de formation de n-butane, en présence et en absence de ClH).

c) traces diverses : nous n'avons pas décelé de produits chlorés en quantité notable (notamment pas de chlorure de méthyle). Seules des traces de chlorure d'éthyle ont été détectées.

B - Ethane-BrH.

1) Produits principaux.

Comme dans le cas des mélanges C_2H_6 -ClH, la stoechiométrie primaire principale de décomposition de C_2H_6 en présence de BrH est inchangée par rapport au cas de l'éthane pur :



Sur la figure 2, nous avons représenté la formation d'éthylène à 520°C, 540°C et 560°C dans le cas de la pyrolyse de l'éthane pur et dans celui de cette même pyrolyse en présence de BrH avec :

$$x = (BrH)_o / (C_2H_6)_o = 0,023 \quad (\text{cf. figure 2})$$

On voit que la vitesse de formation de C_2H_4 est très inférieure à celle observée en absence de BrH (elle est divisée par un facteur 2,6 pour $x = 0,023$ à 540°C).

Sur la figure 3 (courbe a), nous avons représenté les variations du rapport $(V_o)_{BrH} / V_o$ en fonction de $x = (BrH)_o / (C_2H_6)_o$, la température étant de 520°C.

Les courbes a des figures 4 et 5 correspondent à 540°C et 560°C respectivement. L'effet inhibiteur de BrH augmente quand la température diminue.

2) Produits mineurs.

a) méthane : la formation de méthane n'est pas modifiée à l'instant initial ; sa courbe de formation prend une allure auto-accélérée au cours du temps [cf. courbes b des figures 3, 4 et 5].

b) n-butane : la formation de n-butane est fortement inhibée par l'addition de BrH, plus encore que celle des produits principaux, dans les mêmes conditions expérimentales. (cf. figure 5, courbe c).

c) traces diverses : par chromatographie gazeuse, nous n'avons décelé aucune trace de produits bromés (ni CH_3Br , ni $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, notamment).

C - Consommation de ClH ou BrH.

Nous n'avons observé aucune consommation notable de ClH et de BrH.

Pour ce faire, nous avons dosé, par spectrophotométrie infra-rouge, ClH et BrH dans le cas de la pyrolyse à avancement nul et à avancement important (de l'ordre de 20 %), toutes autres choses égales par ailleurs. La précision de la méthode est de l'ordre de 2 à 3 %.

D - Effets de parois.

a) cas de ClH- C_2H_6 .

Dans un réacteur "garni", non traité, de rapport $s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$, avec $x = 0,20$, la pyrolyse de C_2H_6 en présence de ClH est inhibée d'environ 30 % par rapport au cas du réacteur "vide", toutes autres choses égales par ailleurs.

Dans un réacteur "garni", non traité, la vitesse $(v_o)_{\text{ClH}}$ de formation du méthane est sensiblement la même que dans un réacteur "vide", toutes autres choses égales par ailleurs.

En réacteur "garni", traité à PbO , la vitesse de formation du méthane en présence de ClH est pratiquement la même que celle obtenue en absence de ClH, que ce soit dans ce même réacteur ou en réacteur "vide". (cf. point pour $x = 0,20$ sur la figure 1).

b) cas de BrH- C_2H_6 .

En réacteur "garni", non traité, la pyrolyse de C_2H_6 en présence de BrH est relativement moins inhibée qu'en réacteur "vide", toutes

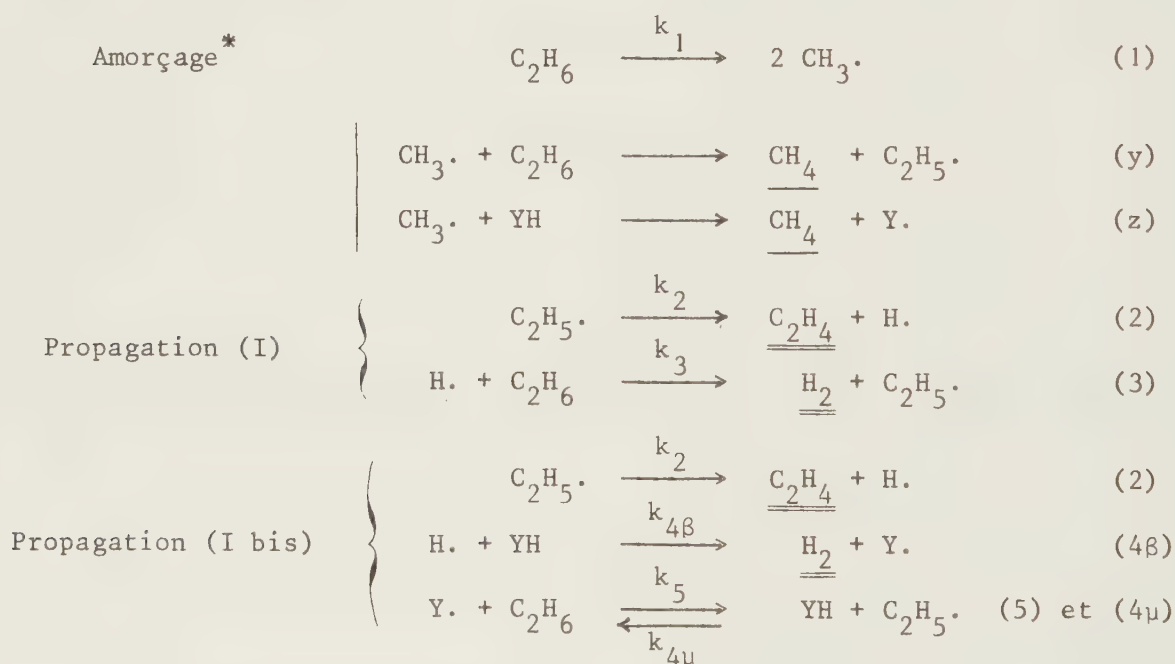
autres choses égales par ailleurs (cf. figures 3, 4 et 5). Les effets de parois sont d'autant plus importants que la température est plus basse.

La vitesse de formation de CH_4 reste inchangée (cf. figures 3, 4 et 5). Le rapport des vitesses de formation de n-butane, en présence et en absence de BrH, reste inchangé lui aussi (cf. figure 5).

III - INTERPRETATION ET DISCUSSION.

A - Mécanisme proposé.

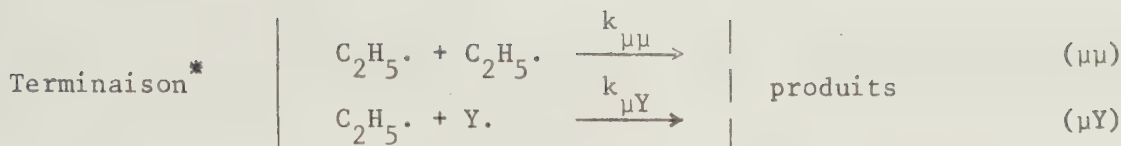
Compte tenu du mécanisme général théorique rappelé dans la première partie de ce mémoire et du mécanisme de pyrolyse de l'éthane pur, la pyrolyse de l'éthane en présence d'un additif YH (ClH ou BrH), dans un réacteur "vide", non traité, peut s'écrire, à l'instant initial, selon le schéma ci-dessous :



* Un amorçage nouveau du type :



nous semble peu probable dans nos conditions expérimentales.



A partir de ce schéma cinétique, il est possible de calculer le rapport des vitesses initiales de pyrolyse de l'éthane en présence $[(V_o)_{\text{YH}}]$ et en absence $[V_o]$ d'additif YH :

$$\frac{(V_o)_{\text{YH}}}{V_o} = \frac{(C_2H_5\cdot)_{\text{YH}}}{(C_2H_5\cdot)} \approx \frac{1}{\left[1 + \frac{k_{\mu\text{Y}}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{k_{4\mu}}{k_5} \times \left(1 + \frac{k_{4\beta}}{k_{4\mu}} \cdot \frac{k_2}{k_3 (C_2H_6)_o} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_{4\beta}}{k_3} x} \right) \right]^{1/2}}$$

avec $x = (YH)_o / (C_2H_6)_o$.

Si l'on suppose, en première approximation, que le rapport :

$$\frac{k_{4\beta}}{k_{4\mu}} \cdot \frac{k_2}{k_3 (C_2H_6)_o} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_{4\beta}}{k_3} x} \text{ est petit devant } 1, \text{ ce qui est vraisemblable}$$

(on a, en effet, $k_2 \ll k_3 (C_2H_6)_o$ et $k_{4\beta}/k_{4\mu}$ pas très grand devant 1), la relation précédente s'écrit plus simplement :

$$\frac{(V_o)_{\text{YH}}}{V_o} \approx \frac{1}{(1 + bx)^{1/2}} \quad [1]$$

$$\text{avec } b = \frac{k_{\mu\text{Y}}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{k_{4\mu}}{k_5}$$

De la même manière, le rapport des vitesses initiales de formation de traces de n-butane en présence et en absence de YH s'écrit :

$$\frac{(v_o^{n-C_4H_{10}})_{\text{YH}}}{v_o^{n-C_4H_{10}}} = \frac{[(C_2H_5\cdot)_{\text{YH}}]^2}{[(C_2H_5\cdot)]^2} \approx \frac{1}{1 + \frac{k_{\mu\text{Y}}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{k_{4\mu}}{k_5} \times \left(1 + \frac{k_{4\beta}}{k_{4\mu}} \cdot \frac{k_2}{k_3 (C_2H_6)_o} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_{4\beta}}{k_3} x} \right)}$$

* La terminaison (YY) peut être négligée car elle implique une recombinaison en triple choc de 2 atomes libres Cl. ou Br. et paraît peu probable dans nos conditions expérimentales.

soit, en reprenant l'approximation déjà indiquée ci-dessus :

$$\frac{(v_o^{n-C_4H_{10}})_{YH}}{v_o^{n-C_4H_{10}}} \approx \frac{1}{1 + bx} \quad [2]$$

Ainsi, on s'attend à ce que ClH et BrH, et plus généralement tout additif YH ne conduisant pas à de nouveaux processus d'amorçage ne puissent qu'inhiber la formation des produits principaux de la pyrolyse de l'éthane et, plus encore, celle de $n-C_4H_{10}$, ou, si b est suffisamment faible, n'avoir pratiquement aucune influence. Contrairement au cas de l'acétaldéhyde ou du néopentane, ces additifs ne peuvent pas avoir une influence accélératrice sur la pyrolyse de l'éthane.

B - Produits principaux.

Comme le montre le mécanisme précédent, et en accord avec nos résultats expérimentaux, la stoechiométrie primaire principale est la même en présence et en absence d'additif YH (ClH ou BrH).

1) Cas de ClH.

L'absence d'effet cinétique important sur la formation des produits principaux est en accord avec le mécanisme présenté précédemment et les valeurs de $b = \frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{k_{4\mu}}{k_5}$ que l'on peut calculer à partir des données de la littérature (27) :

$$\frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu\mu}} = \frac{10^{14,3}}{10^{13,5}} = 10^{0,8}$$

Par ailleurs, évaluons le rapport $\frac{k_{4\mu}}{k_5}$ (unités : mole, cm^3 , s)

$$\begin{aligned} k_5 &= 10^{14} \cdot 10^{-1000/4,57 T} \\ k_{4\mu} &= 10^{12,6} \cdot 10^{-8100/4,57 T} \end{aligned}$$

D'où, à 540°C, $k_{4\mu}/k_5 = 0,0005$ et $b = 0,0032$.

Remarquons, de plus, que cette valeur est compatible avec les énergies de dissociation de liaison (²⁸) :

$$D(C_2H_5 - H) = 98 \text{ kcal/mole}$$

$$D(Cl - H) = 103 \text{ kcal/mole}$$

On en déduit (cf. Annexe II) que :

$$E_5 - E_{4\mu} \approx -5 \text{ kcal/mole}$$

Le terme $b = \frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{A_{4\mu}}{A_5} e^{-5000/RT}$ doit être sensiblement inférieur à 1, si l'on admet, ce qui est vraisemblable, que $k_{\mu Y} \approx k_{\mu\mu}$ et que $A_{4\mu}$ et A_5 sont peu différents.

Nos résultats expérimentaux sont donc en accord avec les différentes données de la littérature, en particulier avec les énergies de dissociation de liaison.

Remarquons enfin que, si l'on admet que k_2 varie sensiblement comme $P_o^{0,5}$ dans le domaine de température et de pression où l'on s'est placé (¹²), l'augmentation de 10 % de $[V_o]_{ClH}$, dans le cas où $x = 0,40$, par rapport au cas de l'éthane pur, est compatible avec cette hypothèse (cf. figure 1).

2) Cas de BrH.

Nous avons observé, cette fois, une nette influence inhibitrice, et une relation du type :

$$\frac{(V_o)_{BrH}}{V_o} \approx \frac{1}{(1 + bx)^{1/2}} \quad [1]$$

permet de rendre compte de nos observations aux différentes températures, avec des valeurs de b égales à 320 à 520°C, 270 à 540°C et 230 à 560°C (cf. figures 3, 4 et 5).

Notons que la valeur de b est accessible par une méthode de linéarisation en reportant $[V_o/(V_o)_{BrH}]^2$ en fonction de $x = (BrH)_o/(C_2H_6)_o$ (cf. figure 6).

La validité de cette détermination est discutée en Annexe III.

Si nous supposons que $\frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu \mu}}$ et $\frac{A_{4\mu}}{A_5}$ sont indépendants de la température, on a :

$$\log_{10} b = \frac{E_5 - E_{4\mu}}{4,57 T} + \text{cte}$$

La droite représentative obtenue en portant les trois valeurs de b en fonction de 1/T nous permet d'accéder à une estimation de $E_5 - E_{4\mu}$ (cf. figure 7). On obtient :

$$E_5 - E_{4\mu} \approx 11 \text{ kcal/mole}$$

Or, d'après les données de la littérature, E_5 est voisin de 14 kcal/mole (²⁹) et $E_{4\mu}$ voisin de 2,5 kcal/mole (³⁰) soit :

$$E_5 - E_{4\mu} \approx 11,5 \text{ kcal/mole}$$

L'accord avec notre détermination est satisfaisant. Remarquons aussi que, l'énergie de dissociation de la liaison C_2H_5-H étant voisine de 98 kcal/mole (²⁸) et celle de $Br-H$ de 88 kcal/mole (²⁸), on en déduit (cf. Annexe II) que

$$E_5 - E_{4\mu} = D(C_2H_5 - H) - D(Br - H) \approx + 10 \text{ kcal/mole}$$

valeur compatible également avec notre estimation.

C - Produits mineurs.

1) Méthane :

Dans le cas de la pyrolyse de l'éthane pur, on peut montrer (¹³) que le méthane formé est représentatif de l'amorçage.

En présence de YH (ClH ou BrH), on s'attend, d'après le mécanisme, à ce que la vitesse initiale de formation du méthane ne soit pas modifiée.

C'est effectivement ce que l'on observe avec BrH (l'allure auto-accélérée est due à une source secondaire) et avec SH_2 (¹⁶ b).

En revanche, on constate qu'en présence de ClH, la vitesse de formation du méthane augmente notablement (50 % environ pour $x = 0,40$).

Cela ne semble pas pouvoir s'expliquer par un effet de gaz inerte si l'on considère les valeurs de k_1 aux pressions utilisées (cf. tableau ci-dessous)*; on voit que la valeur $[v_o^{CH_4}]$ calculée pour une pression de C_2H_6 de 70 mm Hg, est nettement inférieure à celle déterminée expérimentalement. (cf. figure 8).

P mm Hg	$k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Rapport $\frac{k_1 (P)}{k_1 (50)}$
50	$5,9 \times 10^{-8}$	1
70	$6,50 \times 10^{-8}$	1,10
∞	$8,5 \times 10^{-8}$	1,44

En outre, même en prenant pour k_1 , la valeur maximale, $k_{1\infty}$, la valeur calculée de $[v_o^{CH_4}]$ reste inférieure à la valeur expérimentale (d'environ 6 %).

On pouvait penser aussi que l'augmentation de la quantité de méthane, qui n'est plus, apparemment, représentatif de l'amorçage, pourrait provenir de processus primaires annexes éventuellement moléculaires, non négligeables par rapport aux processus d'initiation, de transfert et de terminaison. Ils conduiraient, par exemple, à des stoechiométries du type :



mais l'on observe pas de chlorure de méthyle par les analyses chromatographiques.

Il semble peu probable que CH_4 provienne de réactions d'impuretés organiques en traces contenues dans ClH. En effet, les deux échantillons de l'acide utilisé ne renferment pas les mêmes impuretés et, cependant, conduisent

* cf. également Annexe IV.

à des observations identiques. Les traces d'hydrocarbures dans l'éthane ne peuvent pas non plus expliquer le phénomène.

Présence éventuelle de traces d'oxygène dans ClH*

L'addition systématique de traces d'oxygène au mélange C_2H_6-ClH ($x = 0,20$) entraîne une modification des résultats : le méthane est encore plus fortement augmenté et l'accroissement devient sensible également sur les produits principaux.

Or, dans le cas de l'éthane pur (¹³), le méthane est nettement plus sensible à l'oxygène que les produits principaux, dans un réacteur "vide", non traité. Il se pourrait donc que le mélange C_2H_6-ClH contienne des traces d'oxygène, insuffisantes pour provoquer une modification sensible de la formation des produits principaux, mais suffisantes pour que la formation de méthane soit fortement augmentée.

La présence d'oxygène est confirmée par les expériences faites en réacteur "garni", traité à PbO. La formation des produits principaux y est fortement inhibée, mais le méthane est parfaitement comparable à celui obtenu dans le cas de l'éthane pur (cf. point pour $x = 0,20$ sur la figure 1). C'est justement à des résultats analogues qu'avait abouti une étude antérieure systématique de l'influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse de l'éthane, dans un réacteur garni, traité à PbO (¹³) (³¹)**.

2) n-butane :

Le mécanisme proposé précédemment montre que, si un corps YH inhibe la formation des produits principaux (C_2H_4 et H_2) de la pyrolyse de l'éthane il doit inhiber, plus fortement encore, la formation des traces de n-butane, puisque l'on a :

$$\frac{\frac{n-C_4H_{10}}{v_o} YH}{\frac{n-C_4H_{10}}{v_o}} \approx \frac{1}{1 + bx} \quad [2]$$

* Il est difficile de purifier davantage ClH par pompage et piégeage.

** cf. également Annexe IV.

Si le corps YH est sans influence notable sur les produits principaux, il en sera de même sur le n-butane, puisque ce fait expérimental s'exprime par une valeur de b très inférieure à 1.

Il est donc normal que, dans le cas de ClH, la formation de n-butane ne soit que légèrement inhibée, puisque la formation des produits principaux n'est pas modifiée de façon sensible.

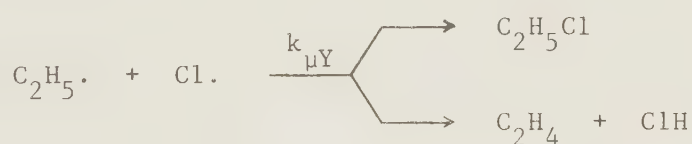
En revanche, dans le cas de BrH, on note une inhibition de la formation des traces de n-butane sensiblement plus forte que celle des produits principaux. Une relation telle que celle rappelée ci-dessus rend compte de nos résultats expérimentaux. En effet, la valeur de b, prise égale à 230 à 560°C s'adapte assez bien à la fois à la courbe d'inhibition des produits principaux et à celle du n-butane (cf. figure 5).

Notons qu'à 540 et surtout à 520°C, les quantités de n-butane sont trop faibles pour donner lieu à une telle vérification.

3) Traces diverses :

Avec ClH comme additif on observe la formation de très petites quantités de chlorure d'éthyle C_2H_5Cl .

Il est possible que ce chloroalcane provienne d'une terminaison nouvelle de type μY :



Ce n'est pas cependant la seule possibilité et cette formation peut être d'origine secondaire [par exemple addition de ClH sur C_2H_4 (cf. 2e partie II.A.1)].

Avec BrH comme additif, la formation du bromoalcane correspondant C_2H_5Br n'est pas observée. Notons que des terminaisons du type μY donnent lieu également à une dismutation.

D - Consommation de ClH ou BrH.

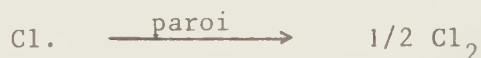
Nous avons vu que nous ne pouvions pas mettre en évidence de consommation notable de l'hydracide ajouté ce qui est conforme au mécanisme

décrit précédemment, ClH ou BrH intervenant essentiellement comme "catalyseur" par transfert d'hydrogène de la réaction (3).

La seule consommation proviendrait du processus de terminaison (μY) et reste négligeable en raison de la longueur des chaînes.

E - Effets de parois.

- Dans le cas de ClH, la diminution de $(V_o)_{YH} / V_o$ de l'ordre de 30 %, observée lorsque l'on passe d'un réacteur "vide" à un réacteur "garni", non traité, peut s'expliquer par d'éventuelles terminaisons nouvelles à la paroi [s'ajoutant aux processus homogènes ($\mu\mu$) et (μY)] du type* :



En effet, l'atome libre de chlore devient porteur de chaînes dans la propagation (I bis).

- Dans le cas de BrH, nous avons vu que la pyrolyse de C_2H_6 en présence de cet hydracide est relativement moins inhibée en réacteur "garni", non traité, qu'en réacteur vide. Il se peut qu'intervienne ici un amorçage hétérogène dû à BrH. En effet, l'énergie de dissociation de liaison Br-H est du même ordre que celle de l'éthane en deux radicaux méthyle (88 kcal/mole), alors que celle de ClH (103 kcal/mole) est nettement supérieure.

Cet effet l'emporterait alors sur l'effet inhibiteur dû à de nouvelles terminaisons hétérogènes aux parois du réacteur.

F - Comparaison à d'autres résultats expérimentaux.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études théoriques ou expérimentales de l'influence d'hydracides comme ClH ou HBr sur la pyrolyse d'hydrocarbures qui, comme l'éthane, illustrent le second cas

* La référence V_o , en réacteur "garni", tient compte de l'inhibition due à la destruction des atomes H. à la paroi.

limite du mécanisme théorique proposé antérieurement (¹) et résumé dans la 1ère partie de ce mémoire.

Cependant, au cours de l'exécution de ce travail, P.R. Mc LEAN et D.J. Mc KENNEY (³²) ont publié une note traitant de l'influence de SH_2 sur la pyrolyse de l'éthane. Dans le cadre de ce travail, il paraît intéressant de comparer leurs résultats et conclusions avec ceux de G. SCACCHI et coauteurs (¹³) (^{16 b}) sur les mêmes mélanges.

Mc LEAN et Mc KENNEY ont étudié la pyrolyse de l'éthane en présence de SH_2 dans des réacteurs en pyrex à 630°C ; les pressions partielles de C_2H_6 ont été choisies entre 100 et 620 mm Hg et celles de SH_2 entre 1 et 100 mm Hg. Comme SCACCHI, Mc LEAN et Mc KENNEY ont observé que SH_2 inhibe nettement les formations de C_2H_4 et de H_2 , confirmant ainsi un résultat expérimental essentiel, en accord avec les conclusions du mécanisme théorique " μH , YH ".

En revanche, d'autres constatations expérimentales semblent divergentes :

- Mc LEAN et Mc KENNEY notent en réacteur "garni" ($s/v = 7,8 \text{ cm}^{-1}$) une inhibition plus importante de la formation de C_2H_4 , H_2 et aussi de CH_4 par rapport au cas du réacteur vide, alors qu'à 540°C , SCACCHI et coauteurs n'avaient observé aucun effet de paroi notable.

- Mc LEAN et Mc KENNEY observent en présence de SH_2 une formation d'éthylène supérieure à celle d'hydrogène, et en reportant la vitesse relative de formation de méthane en fonction de la pression de SH_2 mettent en évidence un maximum aigu à de faibles valeurs de P_{SH_2} . SCACCHI et al. avaient observé l'égalité $\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ et, à l'effet de gaz inerte près, une vitesse initiale de formation de méthane constante, quelle que soit la teneur en SH_2 .

La plupart des divergences entre les deux travaux peuvent être expliquées par la présence insidieuse, et non observée par les chercheurs canadiens, de traces non négligeables d'oxygène dans leurs mélanges éthane- SH_2 . Une telle interprétation est en accord avec celle de SCACCHI et coauteurs sur l'influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse de l'éthane (^{13 a}) (³¹).

La présence de traces d'oxygène dans les réactions étudiées par Mc LEAN et Mc KENNEY explique notamment :

- les effets de parois,
- la formation d'éthylène supérieure à celle d'hydrogène,
- l'accroissement de la formation de méthane,
- la courbure du graphique représentatif de la formation d'éthylène en fonction du temps.

Les explications proposées par ces auteurs sont loin d'être satisfaisantes du point de vue cinétique. Le point positif de ce travail est de corroborer l'influence de SH_2 sur les produits principaux, en accord avec notre mécanisme.

Ce travail attire l'attention sur deux autres points :

- la présence de traces d'oxygène dans les mélanges éthane-hydracide (ainsi que dans l'éthane pur) accélère relativement, toutes choses égales par ailleurs, beaucoup plus la formation de méthane que celle des produits principaux. Il est vraisemblable que l'accélération de la formation du méthane que nous avons observée dans les mélanges éthane- ClH relève de la même explication. En revanche, les quantités présentes étaient suffisamment faibles pour ne pas altérer sensiblement la cinétique de formation des produits principaux (et leur égalité).

- Mc LEAN et Mc KENNEY n'ont pas établi eux-mêmes leurs valeurs de référence (vitesse initiale de pyrolyse de l'éthane pur) et se sont reportés pour cela à des formules de loi de vitesse proposées par d'autres auteurs (¹²). Notre expérience montre qu'à l'intérieur d'un même laboratoire les valeurs absolues des vitesses de réaction obtenues peuvent varier sensiblement d'un montage à l'autre. Il est donc impératif dans des études d'accélération ou d'inhibition d'effectuer mesures et références sur le même montage afin d'obtenir des comparaisons quantitatives.

IV - CONCLUSION PARTIELLE.

Comme celui d'inhibition par SH_2 (¹⁶), notre schéma cinétique d'inhibition, par BrH , de la pyrolyse de l'éthane apparaît comme un cas particulier limite du mécanisme général qui a été proposé pour tenter de donner une représentation synthétique de l'influence -inhibitrice ou accélératrice- de certains corps hydrogénés (YH) sur la pyrolyse de substances organiques (μH) (¹).

L'absence d'effet inhibiteur notable de ClH (contrairement à SH_2 et BrH) sur la pyrolyse de l'éthane est due au fait que l'énergie de dissociation de la liaison Cl-H (≈ 103 kcal/mole) est supérieure à celle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-H}$ (≈ 98 kcal/mole), tandis que celle de HS-H (≈ 91 kcal/mole) et de Br-H (≈ 88 kcal/mole) lui sont nettement inférieures (²⁸).

Ces résultats confirment en outre, s'il en était besoin, le mécanisme de pyrolyse de l'éthane pur (¹³). Ils montrent en effet que, le processus (2) limitant la vitesse de propagation des chaînes, il est impossible d'accélérer cette réaction en doublant le processus (3) par les processus (4 β) et (5). C'est sur ce point que résident les différences de comportement vis-à-vis d'hydracides comme SH_2 , ClH et BrH , entre l'éthane que nous venons de présenter et le néopentane que nous allons aborder maintenant.

-:-:-:-

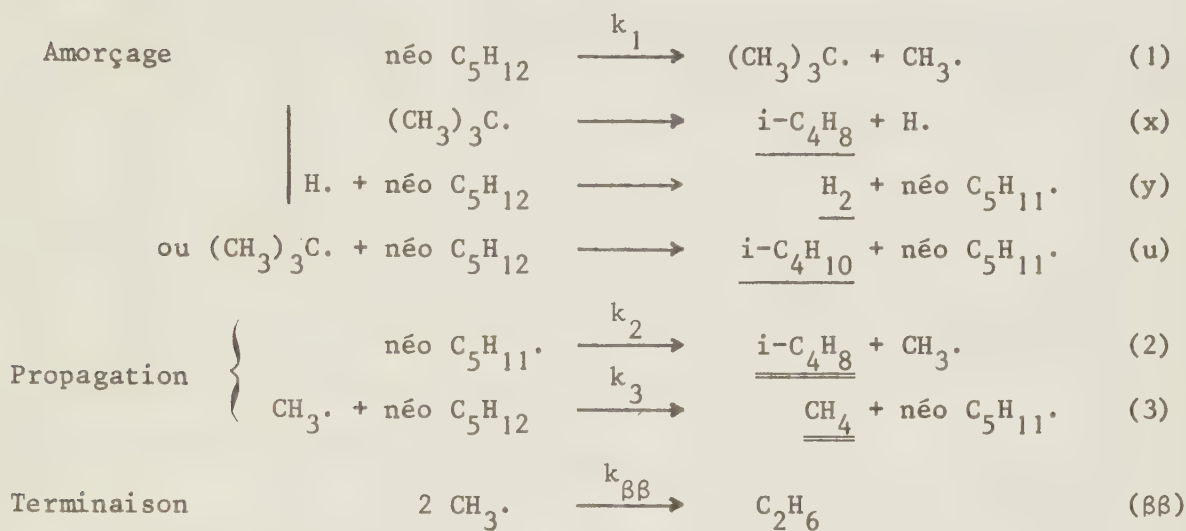
TROISIEME PARTIE

EXEMPLE DE LA PYROLYSE

DU NEOPENTANE

I - RAPPELS SUR LA PYROLYSE DU NEOPENTANE PUR.

A l'instant initial, la pyrolyse du néopentane vers 480°C peut être essentiellement représentée par le mécanisme radicalaire en chaînes longues suivant ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ :

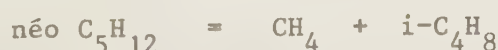


Si l'on suppose que le processus d'amorçage est d'ordre 1 et que celui de terminaison ($\beta\beta$) est d'ordre 2, ce mécanisme rend compte de l'ordre initial global $n_0 = 3/2$, qui représente l'ordre de formation de CH_4 (ou de $\text{i-C}_4\text{H}_8$), soit encore celui de consommation de néopentane puisque les chaînes sont longues :

$$- \left[\frac{d(\text{néo C}_5\text{H}_{12})}{dt} \right]_0 \approx \left[\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} \right]_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0^{3/2}$$

Expérimentalement, l'ordre initial n_0 de formation de CH_4 augmente un peu avec la pression initiale de néopentane et tend vers 3/2. Cette valeur est pratiquement atteinte à partir de 100 mm de mercure environ. Comme le processus d'amorçage est d'ordre 1, la variation de n_0 avec la pression indique que la constante de vitesse $k_{\beta\beta}$ du processus ($\beta\beta$) de combinaison de deux radicaux $\text{CH}_3\cdot$ augmente tout d'abord avec la pression, puis en devient pratiquement indépendante au-delà de 100 mm de mercure environ ⁽³³⁾.

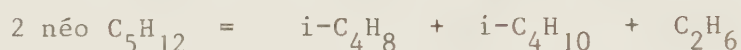
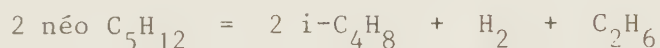
D'après ce schéma simple, la pyrolyse du néopentane implique l'équation stoechiométrique primaire principale :



Expérimentalement, on note toutefois un léger excès (croissant avec l'avancement) de méthane sur l'isobutène (cf. figure 9, courbes a).

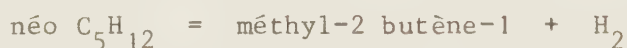
La forte auto-inhibition, par l'isobutène, de la pyrolyse du néopentane (¹⁰), se manifestant notamment par la participation de radicaux méthylallyle à la terminaison des chaînes, impose en outre de déterminer la vitesse initiale V_0 de formation de CH_4 par une méthode d'extrapolation (³⁴) [cf. également Annexe VI] ; cette dernière consiste en l'adaptation de la loi de vitesse établie dans l'étude de l'inhibition par l'isobutène de la pyrolyse du néopentane à l'instant initial (¹⁰) (¹⁵).

Résultant des processus d'amorçage et de terminaison, nous avons les équations stoechiométriques primaires mineures suivantes :



Expérimentalement, les traces éventuelles de néohexane (terminaison possible en $\beta\mu$) et de tétraméthyl-2,2,5,5 hexane (terminaison possible en $\mu\mu$) ne sont pas détectées.

Mais il se forme aussi, primairement, de petites quantités de méthyl-2 butène-1, ce qui conduit à ajouter à ces équations une troisième stoechiométrie primaire mineure :



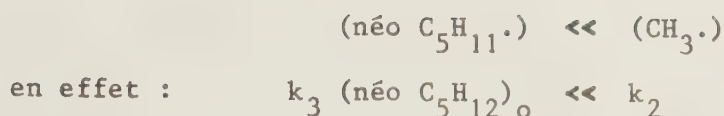
Il est actuellement difficile de préciser avec certitude les processus "accessoires" responsables de cette stoechiométrie :

a) elle pourrait être due à un processus d'isomérisation du radical néopentyle en radical terpentyle ; la décomposition de ce dernier conduirait à la formation, soit d'une molécule d'isobutène et d'un radical libre méthyle [comme le processus (2)], soit d'une molécule de méthyl-2 butène-1 (ou, avec une probabilité moindre, de méthyl-2 butène-2) et d'un atome libre H. .

b) la production de méthyl-2 butène-1 pourrait aussi résulter de l'addition de radicaux méthyle sur des molécules d'isobutène ; elle serait alors théoriquement secondaire, mais pourrait avoir pratiquement une allure pseudo-primaire, si cette complication intervenait dès un avancement très faible.

c) la formation de méthyl-2 butène-1 pourrait enfin provenir du processus de combinaison de radicaux libres méthyle et méthylallyle, ceux-ci ayant pour origine l'auto-inhibition de la réaction par l'isobutène ; comme dans le cas précédent, la formation de méthyl-2 butène-1 serait alors théoriquement secondaire, mais pourrait avoir pratiquement une allure pseudo-primaire, dans la mesure où la concentration du radical libre méthylallyle augmenterait très vite en début de réaction.

Notons enfin que la pyrolyse du néopentane apparaît comme essentiellement homogène dans nos conditions expérimentales. Il est important de remarquer que, en accord avec le choix de la terminaison par combinaison de radicaux $CH_3\cdot$, on a :



Le néopentane, dont la pyrolyse est représentée par une seule équation stoechiométrique primaire principale constitue donc un modèle intéressant pour l'étude d'inhibitions ou d'accélération de pyrolyses d'hydrocarbures saturés par des corps hydrogénés, car il relève du premier cas limite envisagé dans la première partie.

II - ETUDE DES MELANGES néo C₅H₁₂-ClH.

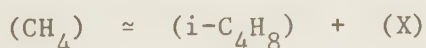
A - Formation de chlorure de tertiobutyle (méthyl-2 chloro-2 propane) et consommation de ClH.

1) Formation de chlorure de tertiobutyle.

Au cours de l'étude de la pyrolyse du néopentane accélérée par ClH, nous avons observé, par chromatographie en phase gazeuse, la formation de quantités importantes, comparables à celles d'isobutène, d'un produit non identifié, confirmant ainsi les observations déjà effectuées par ANDERSON et BENSON en 1964 (¹⁷).

En outre, alors qu'on pouvait s'attendre à la conservation de la stoechiométrie primaire principale de décomposition de l'alcane pur (¹), nous avons observé que la formation d'isobutène était nettement inférieure à celle de méthane (cf. figure 9, courbes b et c), l'écart étant d'autant plus important que le rapport $(\text{ClH})_0 / (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0$ était plus élevé.

Parallèlement à cet écart, nous avons observé que la formation de ce produit non identifié, de point d'ébullition proche de celui du groupe des pentanes et pentènes, que nous appellerons momentanément X, était telle que :



La formation de ce produit X avait un caractère nettement primaire. Comme celle d'isobutène dans ces conditions, elle était relativement irreproductible, tandis que les points représentatifs du méthane et de la somme $(\text{i-C}_4\text{H}_8) + (\text{X})$ étaient très peu dispersés.

ANDERSON et BENSON (¹⁷) n'ont pas fait ce rapprochement entre les concentrations de X et de $i\text{-C}_4\text{H}_8$ et n'ont pas identifié le produit. Mais ils ont noté que son temps de rétention chromatographique pouvait être compatible avec celui d'un alcène, d'un alcane ou d'un cyclane en C_5 ; un alcane en C_5 leur paraissait être l'hypothèse la plus vraisemblable, du fait que la pyrolyse du néopentane ne donne que des traces d'hydrogène.

Identification du produit X.

Nous avons essayé d'identifier ce corps X d'après les résultats de nos analyses chromatographiques ; une liste d'indices de KOVATS sur phase apolaire (³⁵) nous a permis de penser qu'il s'agissait de chlorure de tertiobutyle (méthyl-2 chloro-2 propane), résultat confirmé par injection de ce produit dans le chromatographe. Cependant, de tels moyens ne fournissent qu'une présomption d'identification (cf. par exemple (³⁶)).

Différentes observations se révélaient en contradiction avec cette identification du produit X, en particulier :

- la formation de $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ne pouvait être attribuée qu'à une addition de ClH sur $i\text{-C}_4\text{H}_8$, réaction secondaire, alors que la courbe représentative de la production de X est nettement d'allure primaire.
- la constante d'équilibre de la réaction



calculée d'après les données thermochimiques de la littérature [cf. par exemple (³⁷)] indique que la réaction est très nettement déplacée dans le sens de la décomposition de $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ vers 480°C , les quantités dosées expérimentalement n'étant pas compatibles avec les résultats de ce calcul.

- des analyses par spectrophotométrie infra-rouge de prélèvements effectués dans le réacteur statique où sont effectuées les pyrolyses, n'ont montré aucune consommation appréciable de ClH .
- ces mêmes analyses n'ont pas fait apparaître les bandes d'absorption caractéristiques du chlorure de tertiobutyle.

Ces différentes observations conduisaient à penser que notre identification précédente était erronée et que ce produit correspondait à un autre composé organique. Par ailleurs, nos analyses ont montré qu'il ne pouvait s'agir ni d'isopentane, ni de n-pentane comme l'avaient suggéré ANDERSON et BENSON.

Il était donc nécessaire d'utiliser des méthodes d'identification plus sûres. Deux d'entre elles ont fait appel à une séparation chromatographique suivie d'un piégeage de l'effluent en sortie de colonne et transfert de l'échantillon ainsi recueilli (couplage indirect) :

- dans un spectrophotomètre infrarouge
- dans un spectromètre de masse.

La troisième méthode a consisté à utiliser une colonne chromatographique d'une polarité différente de celle utilisée pour les analyses de routine, augmentant ainsi les chances d'identification correcte. Ces trois méthodes ont montré sans ambiguïté qu'il s'agissait de chlorure de tertiobutyle.

Comment peut-on expliquer alors les contradictions précitées ?

Origine du chlorure de tertiobutyle.

Les résultats précédents et un certain nombre d'essais complémentaires ont conduit à penser que le chlorure de tertiobutyle observé se formait, non dans le réacteur, mais dans l'ampoule de prélèvement destinée aux analyses chromatographiques, après "trempe" à température ambiante. On peut noter déjà, en accord avec ce point de vue, qu'à 300°K (27°C) l'équilibre de la réaction :



est très fortement déplacé dans le sens de la formation de $t-C_4H_9Cl$.

Pour vérifier cette interprétation, nous avons effectué deux pyrolyses de néopentane en présence de ClH dans des conditions strictement identiques, mais en faisant varier le délai entre la fin de la réaction (prélèvement) et le début de l'analyse chromatographique :

	1er essai	2ème essai
Temps entre prélèvement et analyse	5 mn	40 h
CH ₄	6,5	6,5
i-C ₄ H ₈	3,7	0,1
X	2,8	6,4

Pressions indiquées en mm Hg [$P_o^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 50$; $P_o^{\text{ClH}} = 20$] - T = 480°C - temps de pyrolyse : 5 mn.

La quantité d'isobutène était beaucoup plus faible dans le second essai que dans le premier ; pour t-C₄H₉Cl, le comportement était opposé ; en revanche, le méthane demeurait constant. Dans ces conditions, ne pas observer de t-C₄H₉Cl ni de consommation de ClH lors des analyses par spectrophotométrie infrarouge semblait contradictoire. En fait, les volumes de l'ampoule pour analyses chromatographiques et de la cellule infrarouge étaient très différents (respectivement 10 cm³ et 200 cm³). Ainsi, les pressions des échantillons prélevés par détente étaient d'un ordre de grandeur différent également (respectivement 50 mm Hg et 15 mm Hg par exemple), ce qui devait avoir une influence cinétique notable sur cette réaction d'addition.

Effectivement, en réalisant dans une cellule d'un spectrophotomètre infrarouge, un mélange i-C₄H₈-ClH à des pressions partielles suffisantes, nous avons observé, à température ambiante, la formation d'une quantité notable de t-C₄H₉Cl ; la présence de néopentane ne modifie pas la vitesse de cette réaction, qui, en revanche, est accélérée par la vapeur d'eau.

Ainsi, dans l'étude de la pyrolyse du néopentane en présence de ClH, le pic chromatographique, qui a déjà été observé (mais non identifié) par ANDERSON et BENSON (¹⁷) et dont nous avons confirmé l'existence, est dû au chlorure de tertio-butyle. Ce produit se forme à température ambiante,

après prélèvement des échantillons gazeux dans l'ampoule destinée aux analyses, par réaction d'addition de ClH sur l'isobutène provenant de la décomposition du néopentane.

Ceci impose d'utiliser le dosage du méthane (et non celui de l'isobutène) pour déterminer l'avancement de la réaction de pyrolyse du néopentane en présence de ClH.

2) Consommation de ClH.

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, la quantité d'acide chlorhydrique dosée est la même, que ce soit à faible ou à fort avancement de la réaction de pyrolyse, à la condition que les pressions partielles de l'échantillon gazeux recueilli dans la cellule infrarouge soient insuffisantes pour qu'il y ait formation notable de chlorure de tertiobutyle.

Ainsi, on peut dire qu'il n'y a pas de consommation appréciable d'acide chlorhydrique, à l'intérieur du réacteur, pendant la réaction de pyrolyse, ce qui est conforme aux prévisions que l'on peut faire à partir du mécanisme général " μH , YH" [(1) et cf. 1ère partie].

B - Résultats expérimentaux.

La décomposition thermique du néopentane en présence de ClH a été étudiée, à l'aide d'un montage statique à volume constant, à 480°C^* , dans des réacteurs en Pyrex, généralement "vides", de rapport surface sur volume égal à $0,8\text{ cm}^{-1}$ et avec une pression d'hydrocarbure constante de 100 mm Hg^{**} .

On a considéré des mélanges tels que

$$x = (\text{ClH})_0 / (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0 \leq 0,60$$

* On trouvera en annexes I et V, respectivement, une description sommaire des méthodes expérimentales et produits utilisés, et les justifications du choix de la température de pyrolyse.

** La constante de vitesse $k_{\beta\beta}$ du processus de terminaison ($\beta\beta$) de combinaison de deux radicaux CH_3 . devient pratiquement indépendante de la pression au-delà de 100 mm Hg environ (cf. par exemple (33)).

1) Formation de méthane.

Comme ANDERSON et BENSON (¹⁷), nous constatons que ClH accélère fortement la formation des produits principaux : méthane et isobutène (cf. figure 9, courbes a, b et c).

Remarquons que la somme $(i-C_4H_8) + (t-C_4H_9Cl)$ est représentative de l'isobutène formé dans le réacteur. La stoechiométrie primaire principale est donc la même que dans le cas du néopentane pur :



Il est important de noter l'allure très fortement auto-inhibée de la courbe de formation de méthane ; une mesure graphique directe n'est donc pas utilisable pour la détermination de la vitesse initiale. Nous traitons ce problème en annexe VI.

En outre, cette vitesse initiale de formation de méthane est d'autant plus grande qu'il y a plus de ClH dans le milieu réactionnel. Nous avons représenté (figure 10) les variations du rapport $(V_o)_{ClH} / V_o$ en fonction de $x = (ClH)_o / (néo C_5H_{12})_o$.

2) Produits mineurs.

a) méthyl-2 butène-1 et H₂.

ClH inhibe fortement les formations de méthyl-2 butène-1 et d'hydrogène. La figure 11 montre les variations du rapport des vitesses initiales de formation de méthyl-2 butène-1 en présence et en absence de ClH. La formation d'hydrogène est modifiée dans les mêmes proportions.

b) traces diverses.

Dans le cas du néopentane pur, les traces d'éthane ne sont pas dosables avec beaucoup de précision car partiellement dissimulées par un pic important dû au méthane. A fortiori, en présence de ClH, le problème est encore plus délicat, la quantité de méthane étant fortement accrue.

Nous avons détecté un pic chromatographique correspondant à l'indice de rétention de tétraméthyl-2,2,5,5 hexane, mais il ne nous est pas possible avec ce seul résultat d'affirmer que ces traces détectées correspondent effectivement à ce produit.

Nous avons décelé quelques traces de néohexane (diméthyl-2,2 butane), à faible teneur en ClH uniquement. Nous n'avons pas trouvé de produits chlorés tels que néo $C_5H_{11}Cl$ ou CH_3Cl .

3) Effets de parois.

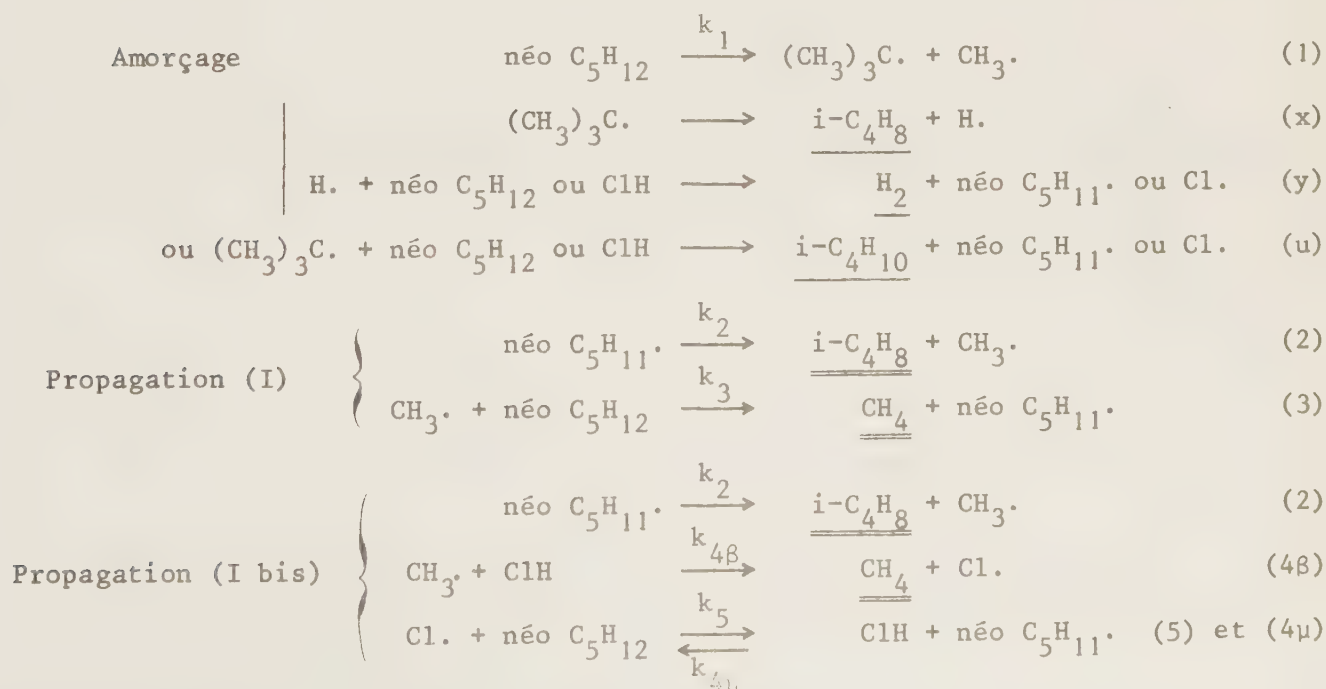
En réacteur "garni", non traité, de rapport $s/v \approx 10,5 \text{ cm}^{-1}$, nous n'avons pas observé de différences notables par rapport aux résultats obtenus en réacteur "vide" (cf. figure 10).

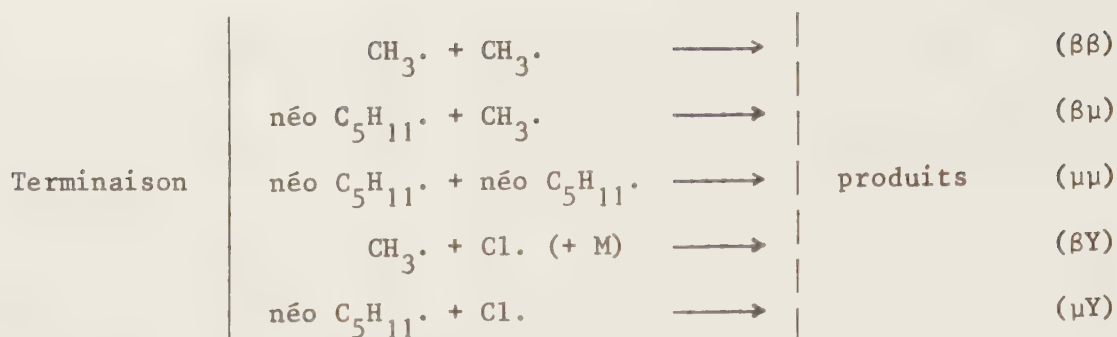
On peut donc penser que les processus sont, en grande partie au moins, homogènes.

C - Interprétation et discussion.

1) Mécanisme proposé.

Compte tenu du mécanisme théorique général rappelé dans la 1ère partie de ce mémoire et du mécanisme de pyrolyse du néopentane pur, la pyrolyse du néopentane en présence de ClH peut s'écrire, à l'instant initial, selon le schéma ci-dessous :





Toutes ces réactions de terminaison sont a priori possibles ; seule celle en $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot + \text{M}$ peut être négligée car en triple choc dans nos conditions expérimentales*. Nous allons cependant pouvoir préciser davantage en remarquant que :

- le néopentane relève du premier cas limite du mécanisme " μH , YH " (cf. 1ère partie). Nous verrons, en effet que dans nos conditions expérimentales, on a :

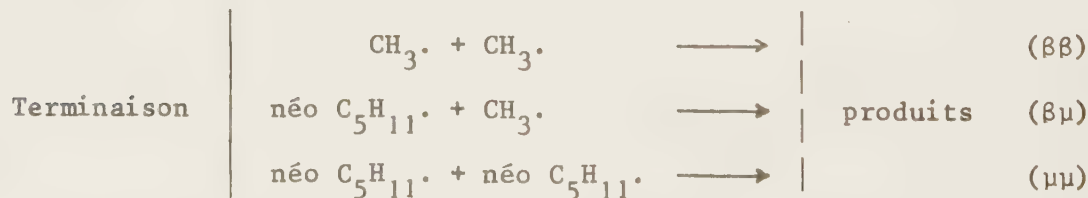
$$\frac{k_2}{k_3 (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0} \approx 27$$

- l'atome libre $\text{Cl}\cdot$ est beaucoup plus réactif que le radical libre $\text{CH}_3\cdot$ vis-à-vis du néopentane $(^{30}) (^{40})$: $k_5/k_3 \approx 10^{5,3}$ (à 480°C).

Nous avons donc la relation :

$$k_3 (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0 \ll k_2 \ll k_5 (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0$$

Ainsi la pyrolyse du néopentane en présence de ClH relève du deuxième sous-cas limite (cf. 1ère partie) et la terminaison des chaînes se fait essentiellement par recombinaison deux à deux des porteurs de chaînes $\beta\cdot$ et $\mu\cdot$:



En admettant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour tous les atomes et radicaux libres, en faisant l'hypothèse des chaînes longues et en supposant, en première approximation, qu'on puisse écrire :

* Il en est vraisemblablement de même pour la terminaison en βY .

$$k_{\beta\mu} \approx 2 (k_{\beta\beta} \cdot k_{\mu\mu})^{1/2}$$

$$v_3 \ll v_{4\beta}^*$$

on calcule alors :

$$\frac{(v_o)_{ClH}}{v_o} \approx \frac{\left[1 + \frac{k_{4\beta}}{k_3} \frac{(ClH)_o}{(néo C_5H_{12})_o} \right]}{\left[1 + \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \frac{k_{4\beta}}{k_2} (ClH)_o \right]}$$

soit encore^{***} :

$$\frac{(v_o)_{ClH}}{v_o} \approx \frac{1 + ax}{1 + bx} \quad [3]$$

avec $a \equiv k_{4\beta}/k_3$

$$b \equiv \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \frac{k_{4\beta}}{k_2} (néo C_5H_{12})_o$$

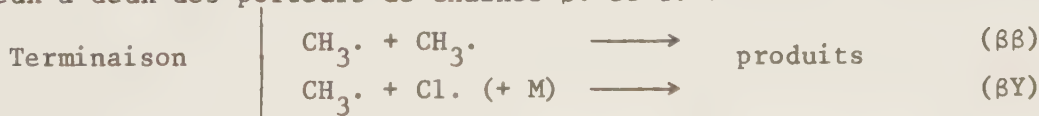
$$x = (ClH)_o / (néo C_5H_{12})_o$$

Nous verrons dans le paragraphe 2 que nos résultats expérimentaux sont compatibles avec ces hypothèses.

Rappelons que dans le premier sous-cas limite :

$$k_3 (néo C_5H_{12})_o \ll k_5 (néo C_5H_{12})_o \ll k_2$$

la terminaison des chaînes se faisant essentiellement par recombinaison deux à deux des porteurs de chaînes β . et Y. :



On calcule alors :

$$\frac{(v_o)_{ClH}}{v_o} \approx \frac{1 + a'x}{(1 + b'x)^{1/2}} \quad [4]$$

avec $a' \equiv k_{4\beta}/k_3$

$$b' \equiv \left(\frac{k_{\beta Y}}{k_{\beta\beta}} \right) \frac{k_{4\beta}}{k_5}$$

* hypothèse confirmée par les données de la littérature ⁽³⁰⁾ ⁽⁴⁰⁾.

*** Cette loi demeure valable tant que l'on a :
 $(ClH)_o / (néo C_5H_{12})_o \ll k_5/k_{4\mu}$ (1).

Nos résultats expérimentaux sont incompatibles avec cette hypothèse, déjà infirmée par les valeurs des constantes de la littérature (voir ci-dessus).

Remarque : On peut se demander si les processus :



ne joueraient pas un rôle important, le second en particulier, car il conduit à la formation d'un radical stabilisé par résonance pouvant contribuer à la terminaison des chaînes et, par suite, avoir un effet inhibiteur sur la pyrolyse. En fait, à l'instant initial, ces processus restent négligeables devant le processus (5) très rapide.

2) Formation de méthane^{*}.

La relation [3] peut être écrite également sous la forme suivante [V_o étant inférieur à $(V_o)_{\text{ClH}}$] :

$$\frac{V_o}{(V_o)_{\text{ClH}} - V_o} = \frac{b}{a - b} + \frac{1}{a - b} \cdot \frac{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_o}{(\text{ClH})_o} \quad [5]$$

La représentation de cette expression doit être linéaire en utilisant comme variable le rapport des concentrations initiales $(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_o / (\text{ClH})_o$. En déterminant pente et ordonnée à l'origine, il est possible d'accéder aux fonctions de constantes de vitesse de processus élémentaires a et b . Nos résultats expérimentaux, décrits précédemment, sont compatibles avec la linéarité prévue (cf. figure 12). En revanche, étant donnée l'imprécision relative de nos déterminations de vitesses initiales, une optimisation sur ordinateur des paramètres a et b par la méthode de ROSENBROCK (³⁸) nous a semblé préférable à la détermination graphique.

Nous avons ainsi obtenu :

$$a \approx 68$$

$$b \approx 2,5$$

* Comme le montre le mécanisme précédent, et en accord avec nos résultats expérimentaux, la stoechiométrie primaire principale est la même en présence et en absence de ClH [compte tenu des remarques faites en II.A.1].

et la courbe représentative de la fonction

$$\frac{(V_o)_{ClH}}{V_o} \approx \frac{1 + 68 x}{1 + 2,5 x} \quad [6]$$

s'adapte de manière satisfaisante à nos résultats expérimentaux (cf. figure 10).

La valeur $a \equiv k_{4\beta}/k_3 \approx 68$ à 480°C est compatible avec les données thermochimiques relatives aux processus (3) et (4 β). En effet, si l'on suppose $A_3 \approx A_{4\beta}$, connaissant $E_3 \approx 10$ kcal/mole [(30), (39)], on peut estimer $E_{4\beta}$:

$$E_{4\beta} \approx 3,7 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur est comparable à celles données par la littérature (40) :

$$2,3 \leq E_{4\beta} \leq 5 \quad (\text{kcal/mole})$$

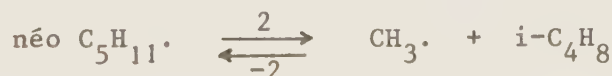
Par ailleurs, les valeurs expérimentales des paramètres a et b permettent une estimation de la constante de vitesse k_2 à 480°C. En effet, on a :

$$\frac{a}{b} \equiv \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} \frac{k_2}{k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_o} \approx 27$$

Connaissant $(\text{néo } C_5H_{12})_o$ et k_3 (30) (39), et supposant $k_{\beta\beta} \approx k_{\mu\mu}$, on en déduit :

$$k_2 \approx 10^{4,2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{à } 480^\circ\text{C})$$

Or les données énergétiques (28 a) (41) et l'énergie d'activation de la réaction inverse (-2)



indiquée par KERR et PARSONAGE (42) conduisent à penser que E_2 est voisin de 30 kcal/mole.

D'où l'expression approximative de la constante de vitesse k_2 :

$$k_2 \approx 10^{13} e^{-\left(\frac{30\,000}{RT}\right)} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur, en accord avec celle préconisée par FURIMSKY et LAIDLER (43) [limite supérieure : 29 kcal/mole] est plus plausible que celle indiquée jusqu'ici par ANDERSON et BENSON [34 kcal/mole] (cf. IV : comparaison à d'autres résultats expérimentaux).

3) Produits mineurs.

a) méthyl-2 butène-1 et H_2 : l'inhibition, par ClH, de la formation de ces produits ne permet pas de trancher entre les trois hypothèses (rappelées dans la partie I) faites sur l'origine du méthyl-2 butène-1. Le cas de ClH est, en effet, assez complexe, car certaines concentrations radicalaires sont augmentées (μ .), d'autres diminuées (β .) et le résultat global est difficilement prévisible dans l'un ou l'autre de ces cas.

b) traces diverses : compte tenu du mécanisme que nous proposons au premier paragraphe, il est effectivement normal d'observer quelques traces éventuelles de néohexane (diméthyl-2,2 butane), correspondant à la terminaison ($\beta\mu$) et des traces de tétraméthyl-2,2,5,5 hexane, correspondant à la terminaison ($\mu\mu$).

D - Conclusion partielle.

Après l'étude de l'inhibition de la pyrolyse de l'éthane, notre schéma cinétique d'accélération, par ClH, de la pyrolyse du néopentane, apparaît comme un autre cas particulier limite du ~~mécanisme~~ général " μH , YH" présenté dans la première partie.

Nos estimations de constantes de vitesse sont ~~en~~ accord avec les valeurs publiées dans la littérature. Ceci est un argument ~~en~~ faveur de l'interprétation que nous proposons.

III - ETUDE DES MELANGES néo C₅H₁₂-BrH.

Cette étude de l'influence de BrH sur la pyrolyse du néopentane présente d'assez nombreux points communs avec celle des mélanges néo C₅H₁₂-ClH. Aussi nous attacherons-nous ici à développer surtout les éléments qui s'en distinguent ou qui les complètent utilement.

A - Formation de bromure de tertiobutyle et consommation de BrH.

1) Formation de bromure de tertiobutyle (méthyl-2 bromo-2 propane).

Ce bromure se forme de manière analogue au chlorure de tertiobutyle dans le cas des mélanges néo C₅H₁₂-ClH, par réaction d'addition de BrH sur l'isobutène produit au cours de la réaction de pyrolyse, dans l'ampoule destinée aux analyses. Mais, dans ce cas, il se forme, en outre, du bromure d'isobutyle (méthyl-2 bromo-1 propane), par une addition cette fois de type anti-Markovnikov, vraisemblablement parce que la liaison Br-H est nettement moins polaire que celle de Cl-H.

Si, dans le cas de ClH, nous avions à résoudre un problème d'identification et de stoechiométrie, nous avons eu ici à résoudre un problème analytique. Les deux bromures se forment, en effet, en quantités notables, nettement plus importantes que celles de chlorure, et à une vitesse beaucoup plus grande. Le temps de rétention du bromure d'isobutyle était, sur notre colonne chromatographique, d'environ 4 heures et, compte tenu de l'importance du pic, ne permettait qu'une manipulation toutes les 5 ou 6 heures (temps au bout duquel le bruit de fond était réduit à un niveau acceptable). Dans ces conditions, nous avons été amenés à installer et à utiliser sur notre chromatographe, une vanne d'inversion du gaz porteur. Ainsi, lors d'une analyse, après la sortie du pic de méthane, nous inversons le sens du gaz porteur, de manière à ce que les produits lourds encore en début de colonne soient évacués plus rapidement sans avoir à la parcourir sur toute sa longueur. Le temps de l'analyse était ainsi réduit à environ deux fois le temps de rétention du méthane (20 mn). Bien entendu, ce système ne permet de doser que ce dernier, mais l'évaluation de la quantité restante d'isobutène n'a, dans ces conditions, guère d'intérêt, puisque les réactions d'addition avec BrH viennent fausser les quantités mesurées.

2) Consommation de BrH.

Comme dans le cas de ClH, nous pouvons dire qu'il n'y a pas de consommation notable de BrH à l'intérieur du réacteur à 480°C. La seule consommation que l'on pourrait imaginer serait celle résultant de la

participation des atomes Br. à certaines terminaisons (comme nous le verrons dans ce qui suit), mais qui, en raison de la longueur des chaînes, reste négligeable.

B - Résultats expérimentaux.

La décomposition thermique du néopentane en présence de BrH a été étudiée dans les mêmes conditions que celle en présence de ClH [480°C ; 100 mm Hg néo C₅H₁₂ et, en général, réacteur "vide", non traité (s/v ≈ 0,8 cm⁻¹)]. Les mélanges utilisés étaient tels que :

$$x = (\text{BrH})_0 / (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0 \leq 1$$

1) Formation de méthane.

Nous avons constaté que BrH accélérât fortement la formation de méthane (cf. figure 13). Cette accélération, importante dès une très faible teneur en BrH, devient rapidement constante, quelle que soit la quantité de BrH ajoutée. [Sur la figure 14, nous avons représenté les variations de $(V_0)^{\text{BrH}}/V_0$ en fonction de x]. Il convient de remarquer que la détermination de la vitesse initiale de formation de méthane dans la pyrolyse du néopentane accélérée par BrH n'est pas très précise. Le "palier" observé sur la figure 14 est dû, en grande partie, à l'impossibilité de distinguer expérimentalement une différence significative entre les manipulations faites aux diverses teneurs en BrH.

2) Produits mineurs.

En raison des grandes quantités de produits d'addition de BrH, il était quasiment impossible de faire le même genre d'étude que dans le cas de ClH, sur les produits en traces, le système chromatographique étant très complexe. Cependant nous avons pu déceler des traces de bromure de néopentyle et des traces probables de tétraméthyl-2,2,5,5 hexane.

3) Effets de parois.

Des essais en réacteur "garni" (s/v ≈ 10,5 cm⁻¹) n'ont pas fait apparaître de différence notable par rapport aux manipulations effectuées,

toutes autres choses égales par ailleurs, en réacteur "vide" ($s/v \approx 0,8 \text{ cm}^{-1}$) [cf. figure 14]. On peut donc penser que les processus impliqués dans la réaction sont, en grande partie au moins, homogènes.

C - Interprétation et discussion.

1) Mécanisme proposé.

Notre expérience des phénomènes d'accélération et d'inhibition suggère que cet exemple relève du mécanisme général d'accélération et d'inhibition présenté dans la première partie de ce mémoire, dans le cas où $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$, cas du néopentane.

Cependant, l'application de l'un ou l'autre des sous-cas limites [cf. II.C.1] :

$$\begin{aligned} & k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2 \ll k_5 (\mu\text{H})_0 \\ \text{ou} \\ & k_3 (\mu\text{H})_0 < k_5 (\mu\text{H})_0 \ll k_2 \end{aligned}$$

à nos résultats expérimentaux ne permet pas une interprétation satisfaisante. En effet, si l'on se reporte à la figure 14, on peut se rendre compte que ni une représentation du type

$$\frac{(V_o)_{\text{BrH}}}{V_o} \approx \frac{1 + ax}{1 + bx} \quad [3]$$

ni celle du type

$$\frac{(V_o)_{\text{BrH}}}{V_o} \approx \frac{1 + ax}{(1 + bx)^{1/2}} \quad [4]$$

qui découlent, respectivement, des deux sous-cas limites cités plus haut, ne peuvent s'adapter à nos résultats expérimentaux.

Un examen des données de la littérature montre que l'on a en fait les relations suivantes entre k_3 (néo C_5H_{12})_o, k_2 et k_5 (néo C_5H_{12})_o :

$$k_3 (\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_o \ll k_2 \approx k_5 (\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_o$$

En effet, nous savons déjà (cf. par exemple l'étude néo C_5H_{12} en présence de ClH) que $k_3 (\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_o \ll k_2$; nous avons en outre

estimé que k_2 dans nos conditions expérimentales (480°C) était tel que : $k_2 \approx 10^{4,2} \text{ s}^{-1}$. Or les tables de constantes ⁽⁴⁰⁾ nous proposent des valeurs de k_5 telles que :

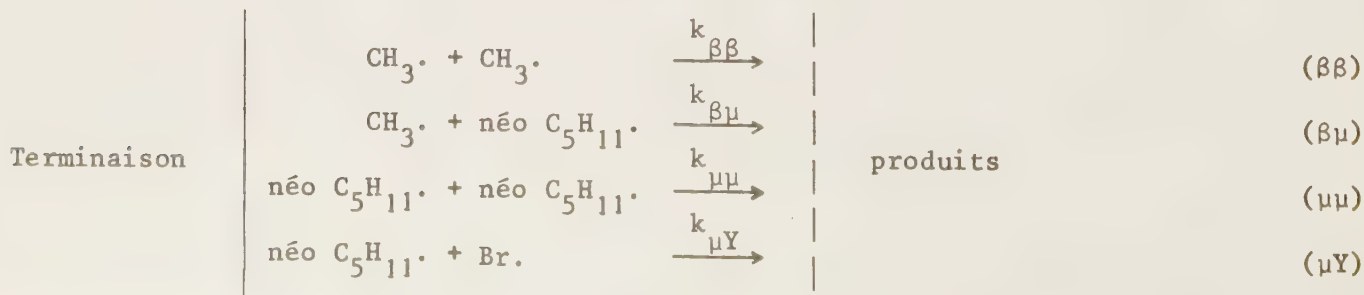
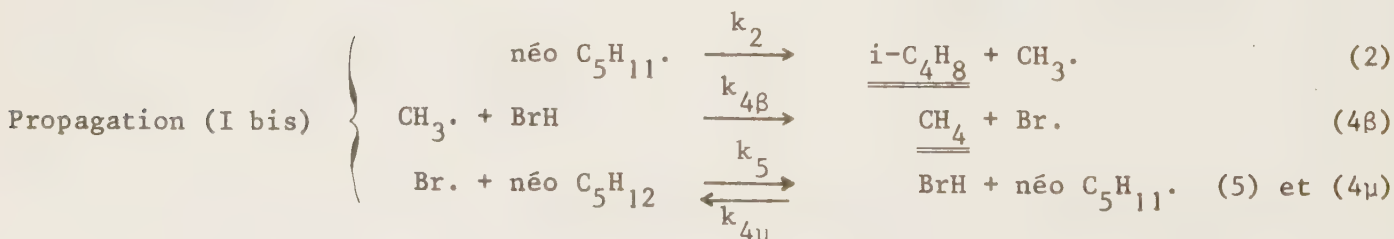
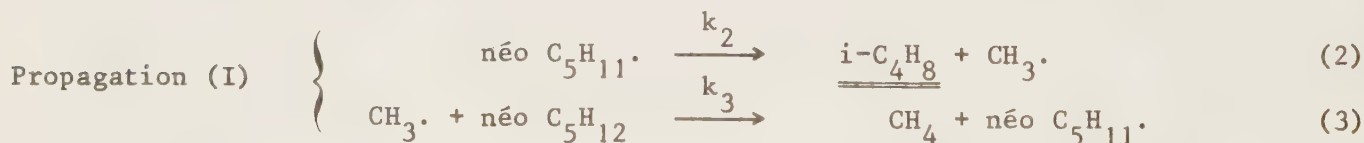
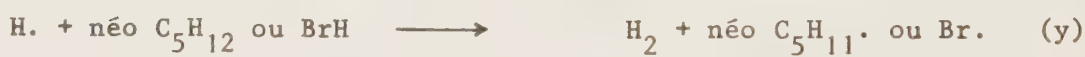
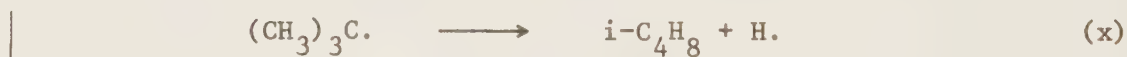
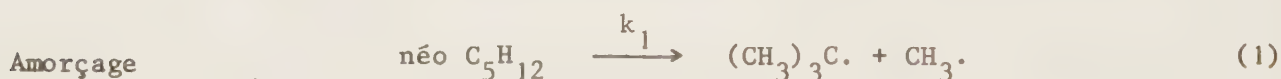
$$k_5 (\text{néo } C_5H_{12})_0 \approx 10^{4,35} \text{ s}^{-1}$$

Ceci nous conduit à penser que les trois porteurs de chaînes : CH_3 . (β .), $\text{néo } C_5H_{11}$. (μ .) et Br . (Y .) interviennent dans la terminaison des chaînes. Il y a lieu toutefois de remarquer que les processus :



sont négligeables car vraisemblablement en triple choc dans nos conditions expérimentales.

Le mécanisme radicalaire en chaînes suivant peut donc être proposé :



En admettant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour les radicaux et atomes présents dans le système et en supposant les chaînes longues, ce mécanisme permet de calculer une loi cinétique du type :

$$\frac{(V_o)_{BrH}}{V_o} \approx \frac{[1 + \lambda_o cx]}{[1 + \lambda_1 cx + \lambda_2 c^2 x^2 + \lambda_3 c^3 x^3]^{1/2}} \quad [7]$$

avec :

$$c = k_{4\beta} (\text{néo } C_5H_{12})_o / k_2$$

$$\lambda_o = k_2 / k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_o$$

$$\lambda_1 = \frac{k_{\beta\mu}}{k_{\beta\beta}}$$

$$\lambda_2 = \frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \cdot \left[1 + \frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{k_2}{k_5 (\text{néo } C_5H_{12})_o} \right]$$

$$\lambda_3 = \frac{k_{\mu Y}}{k_{\beta\beta}} \cdot \frac{k_{4\mu}}{k_{4\beta}} \cdot \frac{k_2}{k_5 (\text{néo } C_5H_{12})_o}$$

2) Formation de méthane.

Une expression telle que celle proposée ci-dessus s'adapte effectivement à nos résultats expérimentaux, plus précisément à la formation de méthane :

- compte tenu du fait qu'expérimentalement, nous obtenons un "palier" pour des valeurs de x comprises entre 0,1 et 1 [l'imprécision sur la détermination des vitesses initiales ne permettant pas mieux], nous pensons que le coefficient du terme en x^3 ne doit pas avoir une grosse influence* et que :

$$\frac{\lambda_o c}{[\lambda_2 c^2]^{1/2}} = \frac{\lambda_o}{\lambda_2^{1/2}} = \frac{k_2/k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_o}{\left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \cdot \left[1 + \frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{k_2}{k_5 (\text{néo } C_5H_{12})_o} \right]^{1/2}}$$

est voisin de 8,5 (valeur expérimentale du palier). Or,

$\lambda_o = k_2/k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_o$ a déjà été déterminé expérimentalement dans l'étude $\text{néo } C_5H_{12}-ClH$. On avait trouvé : $\lambda_o \approx 27$.

* en fait les données de la littérature (40) confirment cette hypothèse, puisque l'on peut penser que ce terme λ_3 est voisin de 0,1
 $[1 < k_{\mu Y}/k_{\beta\beta} < 10 \text{ et } 0,01 < k_{4\mu}/k_{4\beta} < 0,1]$.

D'où :

$$\lambda_2 = \frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \cdot \left[1 + \frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{k_2}{k_5 (\text{néo } C_5H_{12})_O} \right] \approx 10$$

- si l'on suppose que $k_{\beta\mu} \approx 2 (k_{\beta\beta} \cdot k_{\mu\mu})^{1/2}$ et $k_{\beta\beta} \approx k_{\mu\mu}$,
on en déduit

$$\lambda_1 = \frac{k_{\beta\mu}}{k_{\beta\beta}} \approx 2$$

On a alors :

$$\frac{(V_o)_{BrH}}{V_o} \approx \frac{[1 + 27 cx]}{[1 + 2 cx + 10 c^2 x^2 + 0,1 c^3 x^3]^{1/2}} \quad [8]$$

avec :

$$c = k_{4\beta} (\text{néo } C_5H_{12})_O / k_2$$

Nous avons essayé par tâtonnement et non par optimisation sur ordinateur, car il n'y avait qu'un paramètre, de trouver la valeur de c optimale. C'est pour $c \approx 50$, qu'il semble que nous obtenions le meilleur accord entre la courbe calculée et les points expérimentaux (cf. figure 14) :

$$\frac{(V_o)_{BrH}}{V_o} \approx \frac{[1 + 1350 x]}{[1 + 100 x + 25 000 x^2 + 12 500 x^3]^{1/2}} \quad [9]$$

Utilisant la valeur de k_2 obtenue au cours de l'étude
néo C_5H_{12} -ClH à la même température,

$$k_2 \approx 10^{4,2} \text{ s}^{-1} \quad (480^\circ\text{C})$$

et connaissant $(\text{néo } C_5H_{12})_O$, on peut alors en déduire une valeur de $k_{4\beta}$
à 480°C :

$$k_{4\beta} \approx 10^{11,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur est en assez bon accord avec les données récentes de la
littérature ⁽⁴⁰⁾ :

$$k_{4\beta} \approx 10^{11,8} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{valeur moyenne})$$

Bien entendu, ceci ne prétend pas être une méthode de détermination de cette
constante de vitesse, mais une confirmation du mécanisme que nous proposons.

3) Produits mineurs.

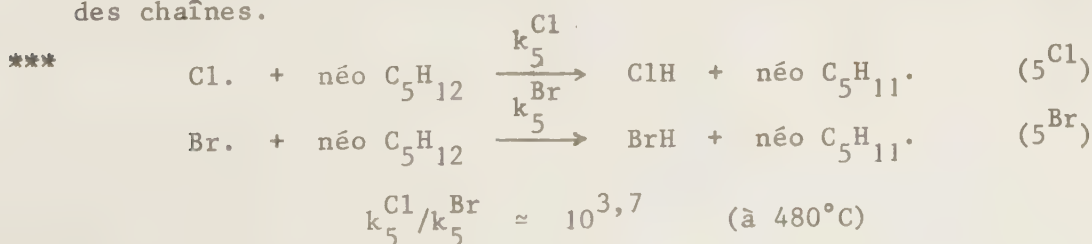
Compte tenu du mécanisme que nous proposons au premier paragraphe, les traces de produits lourds que nous avons observées et que nous avons attribuées au tétraméthyl-2,2,5,5 hexane et au bromure de néopentyle (bromo-1 diméthyl-2,2 propane) correspondraient respectivement aux terminaisons en $\mu\mu$ et μY . En revanche nous n'avons pas pu déceler de traces d'éthane, ni de néohexane (diméthyl-2,2 butane) correspondant à la terminaison en $\beta\mu^*$. Rappelons que la vitesse d'amorçage, et donc la somme de toutes les terminaisons, est constante ; l'apparition de nouvelles terminaisons implique donc une diminution de celles qui existaient auparavant et en particulier une diminution de la concentration des CH_3 . Il n'est donc pas surprenant de ne pas avoir pu déceler de traces de néohexane, les terminaisons ici étant plus nombreuses que dans le cas néo $C_5H_{12}-ClH^{***}$. Par contre, il apparaît assez clairement qu'au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en BrH , les terminaisons prépondérantes deviennent $\mu\mu$ et surtout μY .

D - Conclusion partielle.

A priori, on aurait pu penser que, compte tenu du fait que la réactivité des atomes de chlore sur le néopentane est beaucoup plus forte que celle des atomes de brome^{***}, l'acide chlorhydrique, toutes choses égales par ailleurs, devait accélérer notablement plus la pyrolyse du néopentane que l'acide bromhydrique.

* CH_3Br , correspondant à la terminaison βY négligée car supposée en triple choc dans nos conditions expérimentales, n'a pu être observé lui non plus.

** Dans tous les cas d'accélération, il est difficile de détecter des traces de produits, à avancement égal, en raison de l'allongement des chaînes.



En fait, au moins à faible teneur en hydracide, le contraire se produit de façon très nette (cf. figure 15), car ce sont les valeurs relatives de $k_{4\beta}^*$ qui déterminent l'accélération de la pyrolyse.

Si la réaction de terminaison était la même dans les deux cas [recombinaison deux à deux des radicaux β . ($\text{CH}_3\cdot$) et μ . (néo $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot$)], l'acide bromhydrique accélérerait davantage que l'acide chlorhydrique, quelle que soit la teneur donnée, la pyrolyse du néopentane selon une loi du même type que dans celui de ClH :

$$\frac{(V)}{\frac{V_0}{\text{BrH}}} = \frac{1 + a'x}{1 + b'x}$$

(cf. courbe en pointillés sur la figure 15).

La constante de vitesse $k_{4\beta}$ est en effet directement proportionnelle à la pente de la tangente à l'origine de ces courbes.

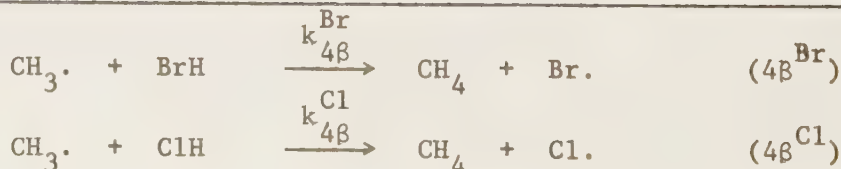
Mais l'intervention, dans le cas des mélanges néo $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{-BrH}$, de la terminaison supplémentaire :



limite cette très forte accélération, au point qu'elle devient inférieure à celle de ClH dès :

$$x = (\text{YH})_0 / (\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_0 \approx 0,15$$

*



$$k_{4\beta}^{\text{Br}} / k_{4\beta}^{\text{Cl}} \approx 10^{1,6} \quad (\text{à } 480^\circ\text{C})$$

[d'après (40)].

IV - COMPARAISON A D'AUTRES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1) Résultats de K.H. ANDERSON et S.W. BENSON (¹⁷) sur la pyrolyse du néopentane accélérée par ClH. Evaluation de la constante de vitesse du processus :



Ces auteurs ont obtenu des résultats expérimentaux que nous avons confirmé. Par contre, certaines de leurs observations sont inexplicables ou contradictoires. Il s'agit en fait d'une courte note portant sur un faible nombre d'expériences.

a) points communs.

ClH accélère la formation des produits principaux dans la pyrolyse du néopentane, tout en conservant la stoechiométrie correspondante. Leur explication de l'accélération s'appuie sur un raisonnement analogue au nôtre, mais dans un cas limite valable seulement à forte teneur en ClH [terminaison en $\mu\mu$ uniquement]. De même qu'ils trouvent des traces d'hydrogène, ils ont noté l'apparition d'un produit non identifié que nous avons attribué au chlorure de tertiobutyle.

b) points de divergence.

Dans la mesure où ces auteurs n'ont pas identifié ce produit, ils n'ont pu le relier à la formation d'isobutène et il est difficile alors de parler de "conservation" de la stoechiométrie primaire principale. Il est curieux de constater qu'ils ont observé ce produit dans le cas du néopentane pur également alors qu'il provient d'une addition de ClH sur l'isobutène*.

Enfin, il est difficile d'admettre leur valeur de k_2 avec $\log A_2 = 13$ et $E_2 = 34$ kcal/mole. La valeur de E_2 nous semble trop forte et est vraisemblablement de l'ordre de 30 kcal/mole, ainsi que nous l'avons signalé précédemment. D'ailleurs, en utilisant leur valeur de k_2 , on a approximativement :

$$k_2 \approx k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_0$$

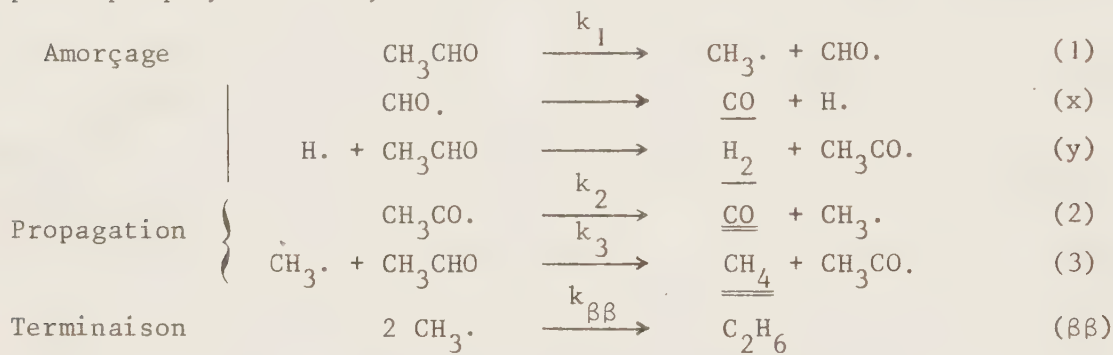
* Il est possible qu'ils aient fait leurs références sur le néopentane pur après celles en présence de ClH. La formation de $t-C_4H_9Cl$ dans le cas de néo C_5H_{12} pur proviendrait alors d'une addition dans la colonne chromatographique de ClH adsorbé dans cette colonne sur l'isobutène.

ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux (y compris les leurs) obtenus sur le néopentane pur et dans le cas des mélanges néopentane-acide chlorhydrique.

2) Résultats de N. IMAI, T. FUJII et O. TOYAMA (¹⁸) sur la décomposition thermique de l'acétaldéhyde en présence de ClH et BrH.

L'acétaldéhyde relève du même cas limite que le néopentane (cf. première partie). On peut donc raisonnablement s'attendre à des effets de ClH et BrH analogues à ceux trouvés sur le néopentane.

A l'instant initial, la décomposition thermique de l'acétaldéhyde pur implique, en effet, le mécanisme en chaînes suivant (⁴⁴) (⁴⁵) :



a) points communs.

Ces auteurs trouvent que les deux hydracides accélèrent la formation des produits principaux, BrH plus encore que ClH, tout en conservant la stoechiométrie de la réaction et sans que l'hydracide ne soit consommé.

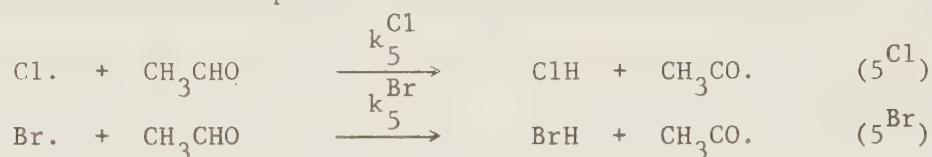
Mais certains autres résultats nous semblent inattendus et certaines de leurs interprétations discutables.

b) points de divergence.

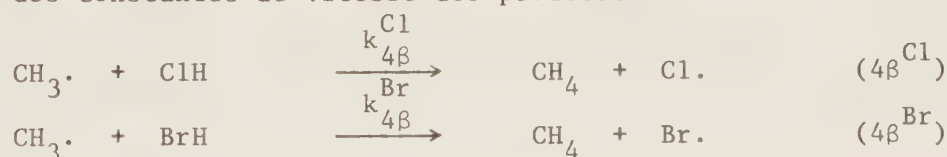
Ils notent une cassure assez nette sur leurs courbes ($V_{\text{O}}^{\text{CH}_4}$)_{ClH} vs (ClH)₀ qu'ils attribuent à des phénomènes hétérogènes au niveau de l'amorçage de la réaction. Nous serions plutôt conduits à penser que leur système a été perturbé par des traces d'oxygène. [On sait, en effet, que l'acétaldéhyde est très sensible aux traces d'oxygène (⁴⁴) (⁴⁵), plus encore que l'éthane]. Dans nos essais, à 420°C, sur les mélanges néo C₅H₁₂-ClH, la présence de traces d'oxygène perturbait de façon analogue nos résultats expérimentaux.

Si nous admettons les mêmes processus de propagation, les processus de terminaison qu'ils proposent nous paraissent peu vraisemblables : ces auteurs pensent que les cas de ClH ou BrH relèvent du même processus de terminaison, à savoir la recombinaison en triple choc des atomes de brome ou de chlore (donc peu probable). Ils sont amenés à introduire ces terminaisons uniquement pour trouver par le calcul un ordre 3/2 par rapport à CH₃CHO et zéro par rapport à ClH ou BrH, qu'ils ont déterminé expérimentalement. Or, s'il est vrai que la détermination expérimentale d'un ordre dans le cas de la pyrolyse d'un corps pur peut apporter d'utiles renseignements, en présence d'un additif, le système devient trop complexe pour que l'on puisse lui donner une signification théorique.

Il faut noter enfin que le fait que BrH accélère relativement plus que ClH la pyrolyse de CH₃CHO les amène à supposer que les constantes de vitesse des processus :



sont telles que $k_5^{\text{Br}} > k_5^{\text{Cl}}$, ce qui est inexact, les atomes de chlore étant plus réactifs vis-à-vis de CH₃CHO que les atomes de brome. De toute façon, cela n'aurait pas expliqué le phénomène. En effet, ce sont les valeurs relatives des constantes de vitesse des processus :



qu'il faut considérer (cf. III.D), et l'on a vu dans le cas du néopentane que : $k_{4\beta}^{\text{Br}} > k_{4\beta}^{\text{Cl}}$.

3) Accélération de la décomposition d'autres substances organiques par ClH ou BrH.

De nombreux articles ont été publiés, en particulier en Australie, sur l'accélération de la décomposition de substances organiques par ClH ou BrH. Certains travaux [cf. par exemple (⁴⁶)] soulignent, en

accord avec nos observations, une efficacité de BrH supérieure à celle de ClH en tant que catalyseur homogène. Les substances organiques étudiées sont essentiellement des éthers, des alcools, des esters et des acides.

Les résultats expérimentaux de ces travaux sont cependant assez difficilement explicables par le mécanisme théorique d'accélération " μ H, YH". En effet, la nature moléculaire ou radicalaire du mécanisme de décomposition de ces composés organiques est loin d'être établie sans ambiguïté. A ce sujet, des travaux sur l'éther diéthylique sont actuellement en cours au laboratoire (⁴⁷).

Nous pensons que le meilleur moyen de déterminer la nature de ces mécanismes de pyrolyse de substances organiques est de tenter d'inhiber la réaction par des additifs tels que C_3H_6 ou le toluène, ou par l'emploi de réacteurs d'assez grands rapports s/v, traités à l'oxyde de plomb et en présence de traces d'oxygène. Il nous paraît essentiel, avant tout essai d'interprétation de l'effet d'hydracides, d'établir sans ambiguïté le mécanisme de pyrolyse de la substance de départ, en particulier, sa nature radicalaire.

Dans cette série de travaux, un article sur la pyrolyse du dichloro-1,2 éthane en présence de BrH par K.D. KING et E.S. SWINBOURNE (⁴⁸) a cependant retenu davantage notre attention, essentiellement pour deux raisons :

- le mécanisme de pyrolyse du produit pur, quoiqu'encore sujet à quelques controverses, a fait l'objet d'études détaillées et semble connu.

- les résultats expérimentaux en présence de BrH présentent des points communs avec ceux que nous avons obtenus pour les mélanges néo C_5H_{12} -BrH.

Il y a encore quelques controverses au sujet du mécanisme de pyrolyse du dichloro-1,2 éthane. BARTON et HOWLETT (⁴⁹) ainsi que GOLDFINGER et coauteurs (⁵⁰) (⁵¹) pensent qu'il s'agit d'un mécanisme radicalaire homogène en chaînes. Cependant, comme pour de nombreux autres exemples, des auteurs russes, KAPRALOVA et SEMENOV (⁵²) pensent que la réaction en chaînes est amorcée et terminée aux parois.

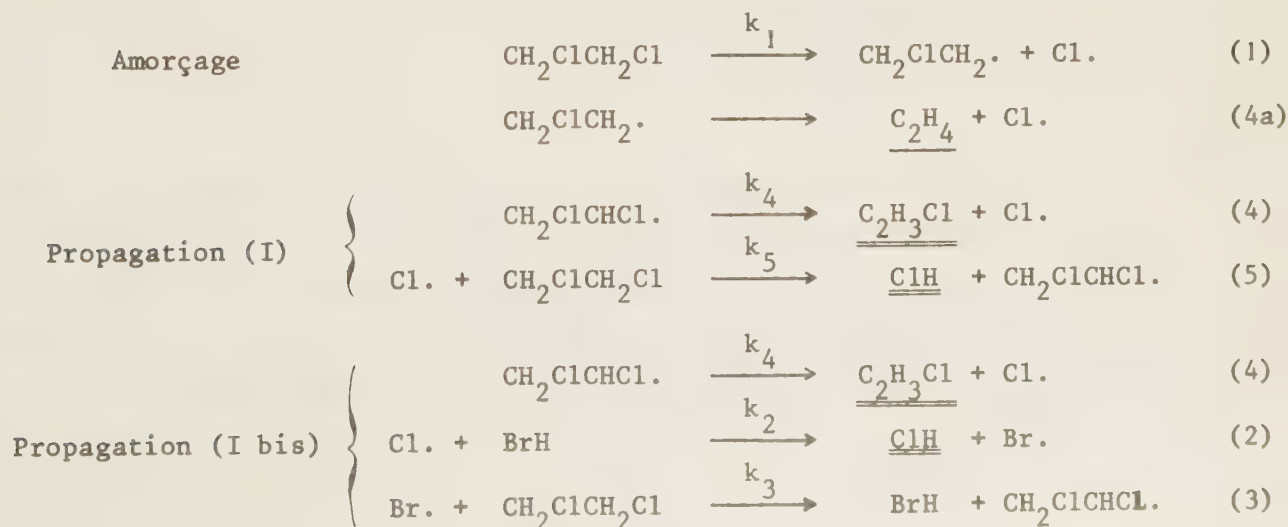
KING et SWINBOURNE (⁴⁸) ont entrepris l'étude de la pyrolyse du dichloro-1,2 éthane en présence de BrH dans le but d'élucider le mécanisme de pyrolyse et aussi d'interpréter l'auto-catalyse de composés tels que le bromo-1 chloro-2 éthane.

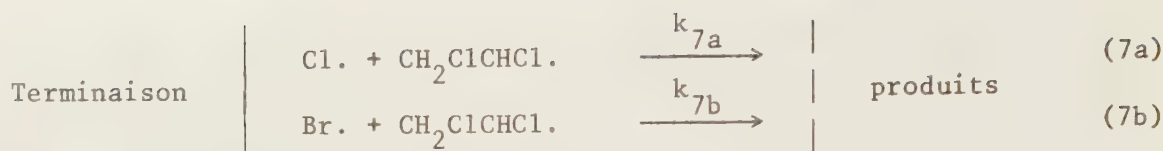
Le point qui nous a semblé important dans ce travail est la représentation de la vitesse initiale de décomposition en fonction de la pression de BrH. A une température donnée, ces auteurs observent un palier, c'est-à-dire que la vitesse initiale de décomposition de $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ne dépend pas de la quantité de BrH ajoutée. Nous avons observé un phénomène de ce genre dans le cas des mélanges néo C_5H_{12} -BrH.

KING et SWINBOURNE ont essayé de rendre compte de ces résultats en construisant un mécanisme conduisant à une loi de vitesse d'ordre zéro par rapport à BrH, en jouant sur le choix des réactions de terminaison. Cela les conduit à des hypothèses peu satisfaisantes et à interpréter leurs résultats expérimentaux par l'intervention d'un processus d'amorçage hétérogène.

Cependant, comme nous l'avons rappelé auparavant, la détermination d'ordres partiels ne peut pas être d'un grand secours dans le cas de mécanismes complexes. Au contraire, l'observation fortuite d'un ordre partiel dans un domaine de concentrations paraissant suffisant peut conduire à des conclusions erronées.

Nous avons repris le mécanisme proposé par KING et SWINBOURNE en faisant cette fois des hypothèses plus simples et plus raisonnables sur les processus de terminaison. On a alors (en reprenant la numérotation des processus élémentaires proposée par les auteurs) :





La terminaison (7a) est celle proposée dans le cas du produit pur. On calcule alors :

$$\frac{(V_o)^{\text{BrH}}}{V_o} = \frac{\left[1 + \frac{k_2}{k_5} x \right]^{1/2}}{\left[1 + \frac{k_{7b}}{k_{7a}} \frac{k_2}{k_3} x \right]^{1/2}} \quad [10]$$

en posant $x = (\text{BrH})_o / (\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})_o$.

Si, à des teneurs en BrH suffisantes les atomes libres Cl. sont transformés rapidement en atomes libres Br. par l'intermédiaire du processus (2) et que (7b) devient la terminaison prépondérante. On a alors :

$$\frac{(V_o)^{\text{BrH}}}{V_o} \approx \left(\frac{k_{7a}}{k_{7b}} \right)^{1/2} \left(\frac{k_3}{k_5} \right)^{1/2}$$

soit une constante pouvant être supérieure à 1 (c'est en fait l'asymptote de la courbe représentative de la fonction calculée précédemment).

Le mécanisme ainsi modifié peut donc rendre compte de l'accélération relativement modérée observée si le rapport $(k_{7a} k_3) / (k_{7b} k_5)$ est supérieur à 1.

Ce résultat est compatible avec le type d'interprétation que nous proposons et souligne la nécessité d'un examen détaillé du mécanisme dans chaque cas particulier.

Une connaissance plus complète de la pyrolyse du dichloro-1,2 éthane serait également utile.

Le mécanisme général " μH , YH " proposé dans ce mémoire est donc susceptible d'expliquer de nombreuses observations relatives à l'accélération de la pyrolyse de substances organiques par addition d'hydracides. Il présente surtout l'avantage d'unifier ces observations avec les travaux sur les inhibitions de réactions en chaînes de décomposition.

QUATRIEME PARTIE

EXEMPLE DE LA PYROLYSE

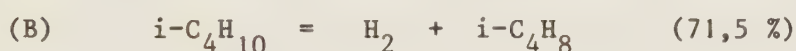
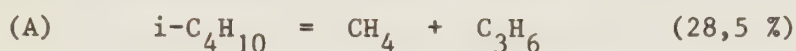
DE L'ISOBUTANE

I - RAPPELS ET COMPLEMENTS SUR LA PYROLYSE DE L'ISOBUTANE PUR.

1) Rappels.

De nombreux travaux ont été publiés à ce jour sur la pyrolyse de l'isobutane [cf. par exemple ⁽⁵⁶⁾ ⁽⁵⁷⁾ ⁽²⁵⁾]. Il a été montré que cette décomposition thermique procède d'un mécanisme radicalaire en chaîne. Cette réaction est essentiellement homogène, mais, dans certaines conditions, des terminaisons hétérogènes, par recombinaison d'atomes libres d'hydrogène aux parois, peuvent intervenir ⁽²⁵⁾.

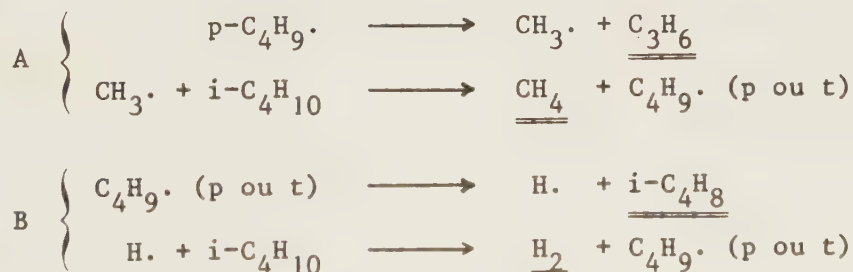
Cette réaction peut être représentée par les deux équations stoechiométriques primaires principales (A) et (B) :



dont les importances relatives sont indiquées entre parenthèses pour les conditions suivantes :

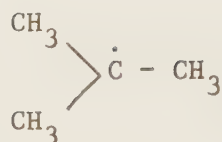
$$P_o^{i-C_4H_{10}} = 50 \text{ mm Hg} \quad \text{et} \quad T = 490^\circ C$$

Ces résultats analytiques ont pu être interprétés à l'aide d'un mécanisme radicalaire en chaîne, propagé à l'instant initial par les processus :

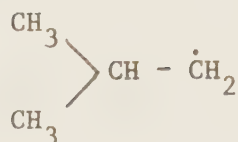


Il existe donc, dans ce cas, deux radicaux libres porteurs de chaîne de type β ., l'un étant l'atome libre d'hydrogène, l'autre le radical méthyle. En outre, le radical isobutyle μ . est présent sous les deux formes isomères :

- tertiaire : $t\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$



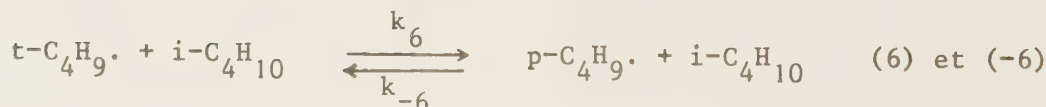
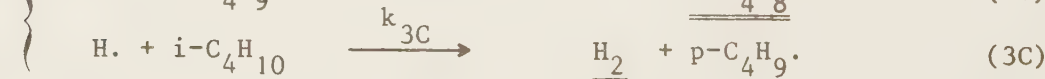
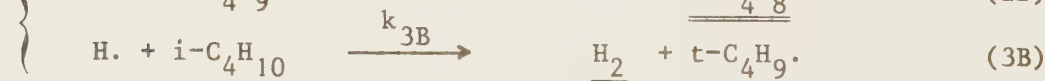
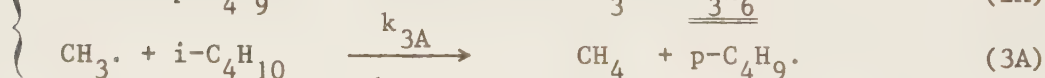
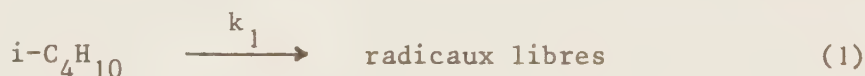
- primaire : $p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$

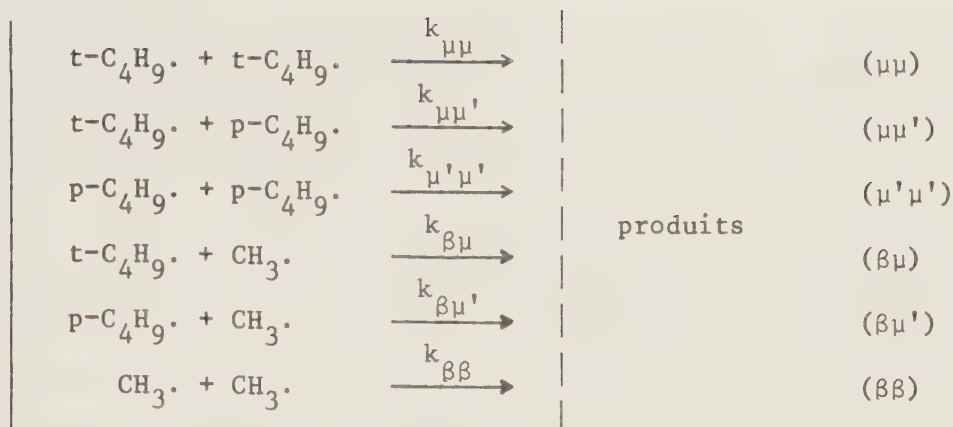


Il convient alors d'écrire également les processus d'isomérisation de ces radicaux :



Il est relativement aisé d'écrire les processus de propagation, connaissant les radicaux porteurs de chaîne et les produits de décomposition. En revanche, au moment où nous avons commencé ce travail, les processus de terminaison restaient encore mal définis. Pour cette raison, dans le mécanisme que nous proposons, nous avons écrit la combinaison deux à deux des radicaux porteurs de chaîne, à l'exception de l'atome libre d'hydrogène dont la forte réactivité conduit à des concentrations stationnaires nettement plus faibles. Nous proposons donc le mécanisme suivant :





De nouveaux résultats expérimentaux nous permettent, dans ce qui suit, d'avancer des hypothèses raisonnables sur le choix des processus prépondérants.

2) Résultats expérimentaux complémentaires.

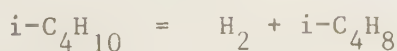
a) Recherche de traces de produits de terminaison.

Une recherche de traces de produits de terminaison a été récemment entreprise au laboratoire (⁵⁸), mais n'a pas donné de résultats exploitables. En opérant à 490°C, à des avancements faibles, les analyses de traces ne laissaient apparaître aucun produit intéressant parmi ceux recherchés a priori. Vers 530°C, en tentant de rendre "plus courtes" les chaînes cinétiques, il a été observé un nombre important de pics, correspondant à des produits lourds (au-delà de C₅). Le dépouillement de ces résultats, compliqué alors par la présence de produits secondaires, en particulier ceux résultant de l'auto-inhibition de la pyrolyse de l'isobutane par le propène ou l'isobutène [cf. par exemple (⁵⁹)(⁶⁰)], s'est révélée fort complexe et n'a pas permis non plus de trancher en faveur de l'un ou l'autre des processus de terminaison possibles.

Pour essayer d'avoir une meilleure idée des processus décrivant la pyrolyse de l'isobutane pur, et notamment la terminaison, nous avons alors entrepris une détermination d'ordre à l'instant initial.

b) Détermination d'ordre de la réaction.

L'isobutane se décompose selon trois chaînes de propagation conduisant aux deux équations stoechiométriques :



[cf. figures 17 et 18].

Nous avons trouvé à 480°C, par rapport à $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, un ordre voisin de 0,65 pour la stoechiométrie en $\text{H}_2 + i\text{-C}_4\text{H}_8$ et un ordre voisin de 0,57 pour celle en $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$ [cf. figure 19].

3) Discussion et mécanisme proposé.

A partir du schéma cinétique proposé au premier paragraphe, il est possible de calculer les vitesses initiales de formation de méthane (ou de propène) et d'isobutène (ou d'hydrogène), en faisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire et l'hypothèse des chaînes longues :

$$V_o^{\text{CH}_4} = \frac{k_{2A} R \left(\frac{k_1}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} (i\text{-C}_4\text{H}_{10})_o^{1/2}}{\left[1 + \left(\frac{k_{\mu'\mu'}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} R + \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} \frac{k_{2A} R}{(k_{3A} + k_{3'A}) (i\text{-C}_4\text{H}_{10})_o} \right]} \quad [13]$$

$$V_o^{i\text{-C}_4\text{H}_8} = \frac{(k_{2B} + k_{2C} R) \left(\frac{k_1}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} (i\text{-C}_4\text{H}_{10})_o^{1/2}}{\left[1 + \left(\frac{k_{\mu'\mu'}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} R + \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} \frac{k_{2A} R}{(k_{3A} + k_{3'A}) (i\text{-C}_4\text{H}_{10})_o} \right]} \quad [14]$$

$$\text{avec } R = \frac{(p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot)}{(t\text{-C}_4\text{H}_9\cdot)} = \frac{k_6 (i\text{-C}_4\text{H}_{10})_o + \frac{k_{2B} k_{3C}}{k_{3B} + k_{3C}}}{k_{-6} (i\text{-C}_4\text{H}_{10})_o + \frac{k_{2A} k_{3'A}}{k_{3A} + k_{3'A}} + \frac{k_{2C} k_{3B}}{k_{3B} + k_{3C}}}$$

Si l'on suppose que, quel que soit le radical ($\text{CH}_3\cdot$ ou $\text{H}\cdot$) attaquant la molécule d'isobutane, le rapport des vitesses de formation de $t\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$ et de $p\text{-C}_4\text{H}_9\cdot$ reste le même, en posant :

$$\frac{k_{3'A}}{k_{3A}} = \frac{k_{3B}}{k_{3C}} = \alpha \quad [15]$$

On obtient :

$$R = \frac{k_{2B} + k_6 (i\text{-C}_4\text{H}_{10})_o (1 + \alpha)}{\alpha (k_{2A} + k_{2C}) + k_{-6} (i\text{-C}_4\text{H}_{10})_o (1 + \alpha)} \quad [16]$$

Or nous avons noté expérimentalement que l'importance relative des stoechiométries ne dépend pratiquement pas de la pression. On peut donc

penser que, dans le domaine étudié, le rapport R est sensiblement constant à une température donnée*.

Considérons à présent les expressions [13] et [14] de $V_o^{\text{CH}_4}$ et $V_o^{\text{i-C}_4\text{H}_8}$. On voit que l'intervention ou la non-intervention du radical $\text{p-C}_4\text{H}_9\cdot$ dans la terminaison des chaînes $\left[\text{terme en } \left(\frac{k_{\mu'\mu'}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} R \right]$ ne modifie pas les

ordres par rapport à $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$. Leur détermination expérimentale ne permet donc pas de trancher dans ce cas.

En revanche, on obtient des ordres égaux à 1/2 si l'on ne fait pas intervenir le radical $\text{CH}_3\cdot$ dans la terminaison des chaînes. Ce résultat est très proche de nos constatations expérimentales (respectivement 0,57 et 0,65). Nous sommes donc amenés à supposer que la terminaison des chaînes se fait essentiellement par recombinaison deux à deux des radicaux isobutyle (primaires ou tertiaires), la participation des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ restant relativement faible et contribuant à relever un peu l'ordre

$\left[\text{présence de } \text{i-C}_4\text{H}_{10} \text{ au dénominateur dans le terme } \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} \frac{k_{2A} R}{(k_{3A} + k_{3'A}) (\text{i-C}_4\text{H}_{10})_o} \right]$. En fait, pour des raisons de stabilité

thermique, il est vraisemblable que la terminaison des chaînes se fait essentiellement par recombinaison des radicaux $\text{t-C}_4\text{H}_9\cdot$. En effet, le radical primaire, pouvant se décomposer notamment par rupture d'une liaison C-C, est moins stable thermiquement que le radical tertiaire, ne pouvant se décomposer que par rupture d'une liaison C-H, plus solide. La concentration relative, dans le milieu réactionnel, des $\text{t-C}_4\text{H}_9\cdot$ est donc vraisemblablement nettement plus importante que celle des $\text{p-C}_4\text{H}_9\cdot$.

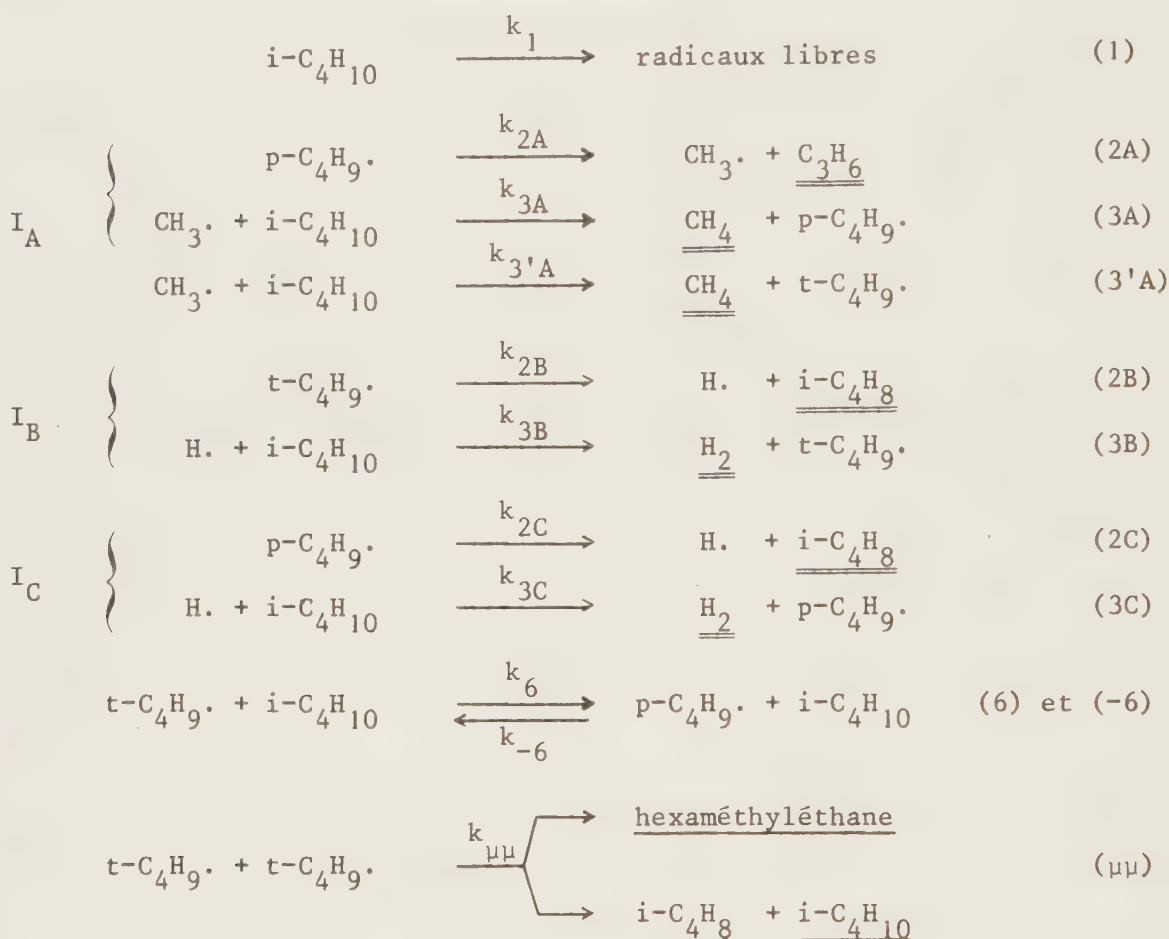
* En effet, on a $\frac{V_o^{\text{CH}_4}}{V_o^{\text{i-C}_4\text{H}_8}} = \frac{k_{2A} R}{k_{2B} + k_{2C} R} = \text{cte.}$ Dans la mesure où k_{2B}

n'est pas très petit devant $k_{2C}R$, R est constant à une température donnée. Si k_{2B} était négligeable devant $k_{2C} R$, on aurait :

$\frac{V_o^{\text{CH}_4}}{V_o^{\text{i-C}_4\text{H}_8}} = \frac{k_{2A}}{k_{2C}}$, valeur supérieure à 1 d'après les données de la littérature et contraire à nos constatations expérimentales.

Le mécanisme réel de pyrolyse de l'isobutane pur à l'instant initial est relativement compliqué. Le but de cette partie I était de le simplifier, en lui conservant toutefois ses caractéristiques essentielles.

Nous proposerons donc le schéma suivant :



N.B. : Dans la mesure où, comme le pensent BENSON et coll. (⁶¹), la dismutation dans la réaction ($\mu\mu$) est trois fois plus importante que la recombinaison, il n'est pas surprenant, lors d'une étude de traces, de ne pas détecter expérimentalement d'hexaméthyléthane.

4) Choix de l'isobutane pour notre étude.

La chaîne de déméthanisation se rapproche, de par la nature des processus élémentaires, de la chaîne unique de décomposition thermique du néopentane.

La réaction de deshydrogénation est voisine de celle observée dans la pyrolyse de l'éthane.

Toutes les études précédentes de l'influence d'hydracides sur la pyrolyse d'alcanes ont été effectuées sur des réactions comportant une seule chaîne de décomposition (néopentane et éthane).

Nous avons donc jugé intéressant d'entreprendre une étude, parallèle aux précédentes, de l'influence d'hydracides sur une réaction de pyrolyse comportant deux stoechiométries primaires principales de décomposition.

II - ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES $i-C_4H_{10}$ — YH.

III - MECANISMES PROPOSES.

IV - CONCLUSION PARTIELLE.

Ces chapitres sont examinés actuellement pour déterminer s'il y a lieu de déposer un brevet (ou d'engager toute autre mesure de protection de propriété industrielle) ; ils ne sont donc pas inclus dans ce mémoire.

Ils seront soumis à chaque membre du jury sous forme de rapport séparé et confidentiel.

-:-:-

RESUME ET CONCLUSIONS

L'étude de l'influence d'hydracides (ClH ou BrH) sur les pyrolyses de l'éthane et du néopentane [hydrocarbures se décomposant selon une seule équation stoechiométrique primaire principale] nous a permis, dans deux cas limites, de confronter à l'expérience la validité du mécanisme théorique " μH , YH" (¹), proposé en 1966 par M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET et G. SCACCHI.

A la lumière de ces résultats, et grâce à une étude de l'influence de ces mêmes hydracides sur la pyrolyse de l'isobutane, nous avons alors tenté de généraliser ce mécanisme à des hydrocarbures se décomposant selon deux stoechiométries primaires principales.

I - MECANISME " μH , YH".

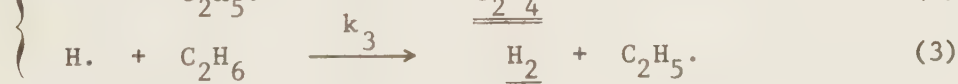
L'étude théorique de l'influence cinétique globale d'un corps hydrogéné YH sur la pyrolyse d'une substance organique μH est extrêmement complexe. Elle est relativement plus simple lorsqu'on envisage l'un ou l'autre des deux cas limites, a priori possibles, suivants [cf. 1ère partie B et (¹)] :

1er cas limite : $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$

2ème cas limite : $k_2 \ll k_3 (\mu\text{H})_0$

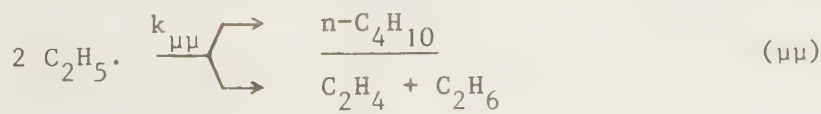
II - EXEMPLE DE LA PYROLYSE DE L'ETHANE.

A faible avancement et vers 540°C, la pyrolyse homogène de l'éthane pur est une réaction en chaînes longues propagées par les processus [(¹²) (¹³)] :



avec $k_2 \ll k_3 (\text{C}_2\text{H}_6)_0$

de sorte que les chaînes se terminent essentiellement par le processus :



Nous avons étudié, par chromatographie en phase gazeuse, l'influence de BrH et celle de ClH sur la pyrolyse de l'éthane (50 mm Hg) à faible avancement entre 520°C et 560°C.

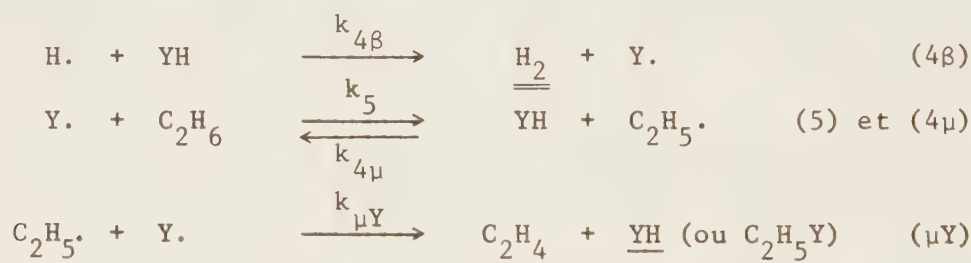
BrH inhibe la formation de l'éthylène et de l'hydrogène. Par contre, ClH n'a pratiquement pas d'influence cinétique [cf. figures 1 et 5 (courbes a)].

BrH inhibe la formation des traces de n-butane, plus fortement encore que celle des produits principaux. Par contre ClH n'a qu'une très légère influence inhibitrice sur l'apparition des traces de n-C₄H₁₀ [cf. figures 1 et 5 (courbes c)].

Des mesures par spectrophotométrie infrarouge ne font pas apparaître de consommation notable de l'hydracide ajouté.

* * *

Les effets observés de BrH et ClH (YH) peuvent être essentiellement interprétés en ajoutant au mécanisme de pyrolyse de l'éthane pur les processus (1) :



Ce mécanisme conduit à une inhibition, par YH, de la formation des produits principaux (C₂H₄ et H₂) et à une inhibition plus forte de l'apparition des traces de n-C₄H₁₀. On peut en effet calculer le rapport des vitesses initiales de C₂H₄ (ou H₂) en présence ou en absence de YH :

$$\frac{(V_o)_{\text{YH}}}{V_o} \approx \frac{1}{(1 + bx)^{1/2}} \quad [1]$$

et le rapport des vitesses initiales d'apparition des traces de n-C₄H₁₀ en présence ou en absence de YH :

$$\frac{(v_o)_{\text{YH}}}{v_o} \approx \frac{1}{1 + bx} \quad [2]$$

en posant :

$$b = \frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu\mu}} \cdot \frac{k_{4\mu}}{k_5}$$

Cas de BrH

Des relations telles que [1] et [2] permettent effectivement de rendre compte de nos résultats expérimentaux relatifs à l'influence inhibitrice de BrH sur la formation de C_2H_4 (ou H_2) et sur celle des traces de $n-C_4H_{10}$ respectivement.

L'énergie de dissociation de la liaison C_2H_5-H étant voisine de 98 kcal/mole (²⁸) et celle de Br-H de 88 kcal/mole (²⁸), on a :

$$E_5 - E_{4\mu} \approx + 10 \text{ kcal/mole}$$

D'après d'autres données de la littérature, E_5 est voisin de 14 kcal/mole (²⁹) et $E_{4\mu}$ voisin de 2,5 kcal/mole (³⁰), soit :

$$E_5 - E_{4\mu} \approx + 11,5 \text{ kcal/mole}$$

Par suite, b doit varier avec la température absolue T , sensiblement comme $\exp (+ 11\,000/RT)$. Nos résultats expérimentaux sont effectivement compatibles avec de telles variations de b avec la température [cf. figure 7].

Cas de ClH

Sachant que l'énergie de dissociation de la liaison Cl-H est voisine de 103 kcal/mole (²⁸), on calcule, dans le cas de ClH :

$$E_5 - E_{4\mu} \approx - 5 \text{ kcal/mole} .$$

Il en résulte qu'ici, $b \approx (k_{\mu Y}/k_{\mu\mu}) \cdot (A_{4\mu}/A_5) \cdot \exp (- 5000/RT)$ doit être beaucoup plus petit que dans le cas de BrH et même, vraisemblablement, inférieur à 1. C'est précisément ce qu'indiquent nos résultats expérimentaux, puisque ceux-ci montrent que, contrairement à BrH, ClH n'a pratiquement pas d'effet cinétique sur la formation de C_2H_4 (ou H_2) et n'a qu'une très légère influence inhibitrice sur l'apparition des traces de $n-C_4H_{10}$.

Notons que des données indépendantes (²⁷) conduisent aussi à une valeur de b inférieure à 1.

L'absence d'effet inhibiteur notable de ClH sur la pyrolyse de C_2H_6 est donc due au fait que l'énergie de dissociation de Cl-H (103 kcal/mole) est supérieure à celle de C_2H_5-H (98 kcal/mole), tandis que celle de Br-H (88 kcal/mole) lui est nettement inférieure.

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, d'études théoriques ou expérimentales de l'influence d'hydracides comme ClH ou BrH sur la pyrolyse d'hydrocarbures qui, comme l'éthane, illustrent le second cas limite du mécanisme théorique " μH , YH " (¹).

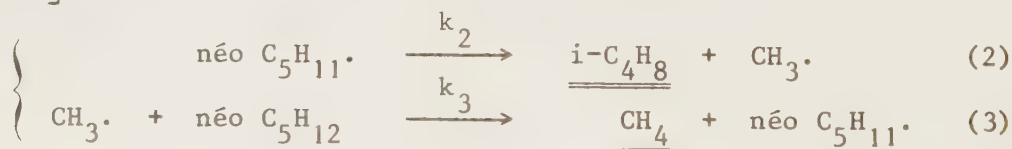
Cependant, au cours de l'exécution de ce travail, P.R. Mc LEAN et D.J. Mc KENNEY (³²) ont publié une note traitant de l'influence de SH_2 sur la pyrolyse de l'éthane. Il paraît intéressant, dans le cadre de ce mémoire, de comparer leurs résultats et conclusions avec ceux de G. SCACCHI et coauteurs (¹³) (^{16 b}) sur les mêmes mélanges.

Comme SCACCHI, Mc LEAN et Mc KENNEY ont observé que SH_2 inhibe nettement les formations de H_2 et C_2H_4 , confirmant ainsi un résultat expérimental essentiel, en accord avec les conclusions du mécanisme " μH , YH " (¹).

En revanche, un certain nombre d'autres constatations expérimentales sont divergentes, et semblent pouvoir s'expliquer, pour la plupart d'entre elles, par la présence insidieuse de traces non négligeables d'oxygène, non détectées expérimentalement par les chercheurs canadiens, dans leurs mélanges $\text{C}_2\text{H}_6\text{-SH}_2$. Une telle interprétation est en accord avec celle de SCACCHI et coauteurs sur l'influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse de l'éthane (^{13 a}) (³¹).

III - EXEMPLE DE LA PYROLYSE DU NEOPENTANE.

A très faible avancement et vers 480°C , la pyrolyse homogène du néopentane pur est une réaction en chaînes propagées par les processus [⁽¹⁰⁾, (¹¹)] :



avec $\underline{k_3 (\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_0} \ll k_2$

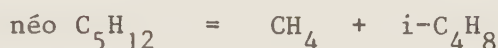
de sorte que les chaînes se terminent essentiellement par le processus :



* * *

Nous avons étudié, par chromatographie en phase gazeuse, l'influence de ClH et celle de BrH sur la pyrolyse du néopentane (100 mm Hg), à faible avancement et à 480°C.

Comme K.H. ANDERSON et S.W. BENSON (¹⁷), nous avons constaté que ClH accélère fortement la réaction primaire principale de pyrolyse du néopentane :



[cf. figure 10].

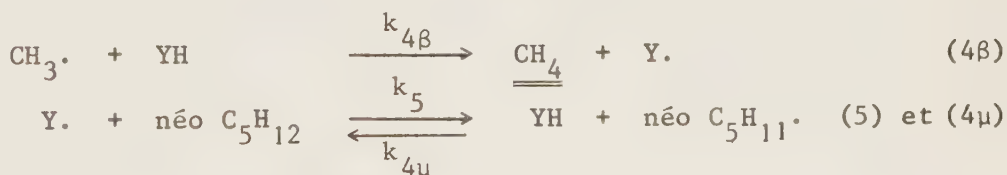
Nous avons en outre identifié le "pic inconnu" signalé par ces auteurs. Il s'agit de chlorure de tertibutyle (méthyl-2 chloro-2 propane).

Celui-ci se forme, à température ambiante, par réaction d'addition de ClH sur $i-C_4H_8$, dans l'ampoule de prélèvement des échantillons gazeux destinée aux analyses.

L'accélération est également très nette avec BrH [cf. figure 14] : importante dès une très faible teneur, elle devient rapidement constante quelle que soit la quantité de BrH ajoutée.

* * *

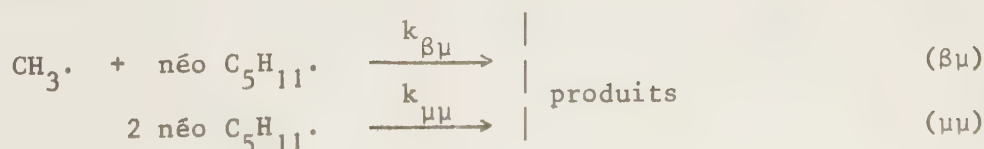
Ces résultats expérimentaux peuvent être essentiellement interprétés en supposant que ClH ou BrH (YH) fait apparaître les nouveaux processus de propagation (¹) :



et de nouveaux processus de terminaison des chaînes.

Cas de ClH

On a alors : $k_2 \ll k_5^{Cl}$ ($\text{néo } C_5H_{12}$)₀ (³⁰), de sorte que les nouveaux processus de terminaison sont surtout (¹) :



Ce mécanisme conduit effectivement à une forte accélération, par ClH, de la pyrolyse du néopentane selon une loi du type :

$$\frac{(V_o)_{ClH}}{V_o} \approx \frac{1 + ax}{1 + bx} \quad [3]$$

avec :

$$a \equiv k_{4\beta}/k_3$$

$$b \equiv \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}}\right)^{1/2} \frac{k_{4\beta}}{k_2} (\text{néo } C_5H_{12})_o$$

Cette loi rend compte de nos résultats expérimentaux avec : $a \approx 68$ et $b \approx 2,5$. La valeur $a \equiv k_{4\beta}/k_3 \approx 68$ à $480^\circ C$ est compatible avec les données thermochimiques relatives aux processus (3) et (4 β). En effet, si l'on suppose $A_3 \approx A_{4\beta}$, connaissant $E_3 \approx 10$ kcal/mole [(30), (39)], on peut estimer $E_{4\beta}$:

$$E_{4\beta} \approx 3,7 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur est comparable à celles données par la littérature (40) :

$$2,3 \leq E_{4\beta} \leq 5 \quad (\text{kcal/mole})$$

Par ailleurs, les valeurs expérimentales des paramètres a et b permettent une estimation de la constante de vitesse k_2 à $480^\circ C$. En effet, on a :

$$\frac{a}{b} \equiv \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\mu\mu}}\right)^{1/2} \cdot \frac{k_2}{k_3 (\text{néo } C_5H_{12})_o} \approx 27$$

Connaissant $(\text{néo } C_5H_{12})_o$ et k_3 [(30), (39)], et en supposant $k_{\beta\beta} \approx k_{\mu\mu}$, on en déduit :

$$k_2 \approx 10^{4,2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{à } 480^\circ C)$$

Or, les données énergétiques [(28 a), (41)] et l'énergie d'activation de la réaction inverse (42)

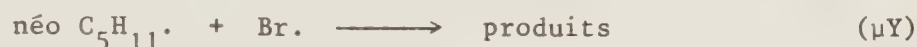


conduisent à penser que E_2 est voisin de 30 kcal/mole. D'où l'expression approximative de la constante de vitesse k_2 :

$$k_2 \approx 10^{13} e^{-\left(\frac{30\,000}{RT}\right)} \text{ s}^{-1}$$

Cas de BrH

On a alors $k_2 \approx k_5^{\text{Br}}$ (néo C_5H_{12})_o ⁽³⁰⁾ ; il en résulte que Br. (Y.) intervient ici dans la terminaison des chaînes par le processus ⁽¹⁾ :



en plus des processus déjà écrits dans le cas des mélanges néo C_5H_{12} - ClH :



On calcule, dans ces conditions :

$$\frac{(V_o)_{\text{BrH}}}{V_o} \approx \frac{[1 + 27 cx]}{[1 + 2 cx + 10 c^2 x^2 + 0,1 c^3 x^3]^{1/2}} \quad [7]$$

avec $c = k_{4\beta} (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_o / k_2$.

Les coefficients numériques ont été évalués à l'aide des données de la littérature ⁽²¹⁾⁽⁴⁰⁾ et en tenant compte de l'allure de la courbe expérimentale.

Le meilleur accord entre courbe calculée et points expérimentaux paraît être obtenu pour $c \approx 50$ [cf. figure 14].

Connaissant k_2 et $(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_o$, on peut alors en déduire une valeur de $k_{4\beta}$ à 480°C :

$$c = k_{4\beta} (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_o / k_2 \approx 50$$

$$\text{soit : } k_{4\beta} \approx 10^{11,5} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est en assez bon accord avec les données récentes de la littérature ⁽⁴⁰⁾.

Remarque.

L'effet accélérateur de BrH est plus fort que celui de ClH pour de faibles teneurs [cf. figure 15]. A de plus fortes teneurs, l'effet de ClH l'emporte sur celui de BrH.

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, ce n'est pas la réactivité de Cl. ou Br. vis-à-vis de néo C_5H_{12} (processus 5) qu'il faut considérer, mais la réactivité de CH_3 . vis-à-vis de ClH ou de BrH (processus 4 β). Or, $k_{4\beta}^{BrH} > k_{4\beta}^{ClH}$. Il est donc normal que l'effet de BrH l'emporte sur celui de ClH à faible teneur. A de plus fortes teneurs en BrH, la terminaison nouvelle impliquant l'atome Br. joue un rôle notable et limite l'effet accélérateur intrinsèque de BrH.

* * *

Les résultats déduits de l'étude de l'influence de ces deux additifs sur l'éthane et le néopentane sont en accord avec le mécanisme théorique " μH , YH" (¹) ; ils en complètent les conclusions.

* * *

Outre la note que nous avons mentionnée plus haut, de K.H. ANDERSON et S.W. BENSON (¹⁷) sur la pyrolyse du néopentane accélérée par ClH, deux articles de N. IMAI, T. FUJII et O. TOYAMA (¹⁸), traitant de l'influence de ClH et BrH sur la pyrolyse de l'acétaldéhyde, avaient déjà été publiés, au moment où nous avons commencé ce travail.

L'acétaldéhyde relevant du même cas limite que le néopentane (⁴⁴) (⁴⁵), on pouvait s'attendre à des effets de ClH et BrH analogues dans les deux cas.

Effectivement, nous avons trouvé, comme les auteurs japonais, que les deux hydracides accélèrent la formation des produits principaux, BrH plus encore que ClH, tout en conservant la stoechiométrie de la réaction et sans que l'hydracide ne soit consommé [en accord avec les prévisions faites à partir du mécanisme " μH , YH" (¹)].

Par contre, leur interprétation nous semble discutable. Ils préconisent notamment :

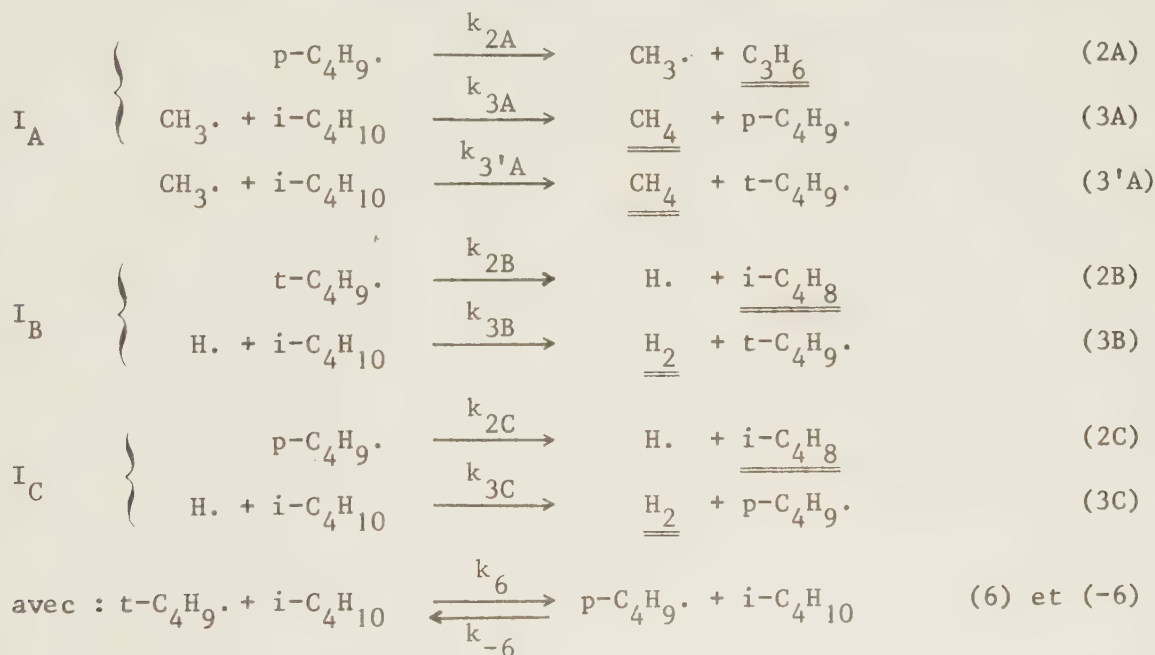
- les mêmes processus de terminaison, dans les deux cas, à savoir la recombinaison en triple choc des atomes de chlore ou de brome (donc peu probable)
- une réactivité plus grande des atomes de brome que des atomes de chlore vis-à-vis de l'acétaldéhyde, ce qui non seulement est inexact, mais surtout n'explique pas l'accélération plus grande trouvée dans le cas de BrH.

Pendant l'exécution de ce travail est paru un article de K.D. KING et E.S. SWINBOURNE (⁴⁸) sur la pyrolyse du dichloro-1,2 éthane en présence de BrH. Il a retenu notre attention car ces auteurs observent que la vitesse initiale de décomposition de $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, légèrement accélérée par BrH ne dépend pas de la quantité de BrH ajoutée. Nous avons observé un phénomène de ce genre dans le cas des mélanges néo C_5H_{12} -BrH.

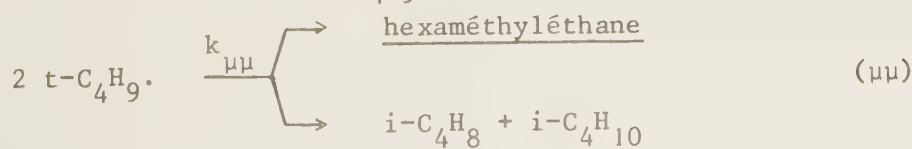
Leur interprétation, qui les conduit à supposer l'intervention d'un processus d'amorçage hétérogène, est peu satisfaisante. Leurs résultats expérimentaux sont cependant compatibles avec le type d'interprétation que nous proposons dans ce mémoire et soulignent la nécessité d'un examen détaillé du mécanisme dans chaque cas particulier.

IV - EXEMPLE DE LA PYROLYSE DE L'ISOBUTANE.

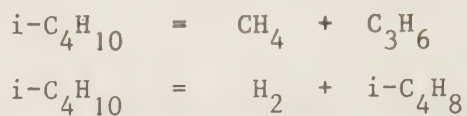
A faible avancement et vers 480°C , la pyrolyse homogène de l'isobutane pur est une réaction en chaînes propagées par les processus :



La terminaison des chaînes se fait surtout par le processus de recombinaison (ou de dismutation) des radicaux $\text{t-C}_4\text{H}_9\cdot$:



en accord avec les ordres voisins de 1/2 déterminés expérimentalement pour chacune des deux réactions primaires principales :



La chaîne de déméthanisation se rapproche, de par la nature des processus élémentaires, de la chaîne unique de décomposition thermique du néopentane.

La réaction de déshydrogénation est voisine de celle observée dans la pyrolyse de l'éthane.

* * *

La partie relative à l'étude, théorique et expérimentale, des mélanges $i-C_4H_{10}$ - YH sera soumise à chaque membre du jury sous forme de rapport séparé et confidentiel (cf. page 71).

-:-:-:-

A N N E X E S

Annexe 1

-:-:-:-

Méthodes expérimentales et produits utilisés

1 - Unité de pyrolyse et de mesure.

Le montage utilisé est voisin de ceux employés précédemment pour l'étude de la pyrolyse de l'isopentane (²⁴), de l'isobutane (²⁵), de l'éthane (¹³) ou du néopentane (¹⁰).

2 - Caractéristiques des produits utilisés.

a) éthane, néopentane, isobutane.

L'éthane employé (Phillips, Research Grade) avait une pureté de 99,95 %, l'impureté principale étant l'éthylène (teneur de l'ordre de 0,04 %).

Le néopentane utilisé (Phillips, Research Grade) avait une pureté de l'ordre de 99,9 %, l'impureté principale étant le butane normal, avec également des traces d'isobutane (ce qui constituait une difficulté pour doser l'isobutane issu des processus de transfert).

L'isobutane (Phillips également, Research Grade) avait une pureté de l'ordre de 99,9 %, l'impureté principale étant le butane normal.

b) acide chlorhydrique.

Les deux échantillons d'acide chlorhydrique utilisés dans cette étude étaient les suivants :

1er échantillon : fournisseur J. T. BAKER (SEPPIC-LABO).

Spécifications indiquées (d'après une analyse type)

teneur : 99,6 %

H₂O : 0,012 %

HBr : 0,23 %

C₂H₂ : 0,16 %

autres composants organiques : traces

2ème échantillon : fournisseur MATHESON.

Spécifications moyennes (d'après Matheson Data Book)

teneur : 99,5 % (min.)

hydrocarbures (C_2H_4 , 1,1- $C_2H_4Cl_2$, C_2H_5Cl)	:	0,5 %	(max.)
H_2O	:	0,01 %	"
CO_2	:	0,01 %	"
inertes	:	0,1 %	"

c) acide bromhydrique.

Comme pour l'acide chlorhydrique, nous avons utilisé deux échantillons :

1er échantillon : fournisseur J. T. BAKER (SEPPIC-LABO).

Pureté 99,8 % minimum

Chlorure 0,05 %

+ traces diverses de l'ordre de quelques ppm.

2ème échantillon : fournisseur MATHESON.

Pureté : 99,8 % minimum

3 - Préparation et stockage des réactifs.

La purification des hydrocarbures, distillés soigneusement sous vide, a déjà été décrite dans des travaux réalisés précédemment au laboratoire ⁽¹³⁾ ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾.

Chaque hydracide était purifié séparément par pompage et piégeage, et mélangé à l'hydrocarbure correspondant, à l'intérieur même du réacteur [l'additif YH y étant introduit le premier, le temps zéro était donné par l'introduction de l'hydrocarbure].

4 - Conduite d'une manipulation.

Une description détaillée en a été faite dans des thèses soutenues

au laboratoire ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾.

5 - Analyses.

a) hydrocarbures.

Nous avons mis au point, pour la détection et le dosage des hydrocarbures, un ensemble analytique comprenant un chromatographe "VARIAN AEROGRAPH 1200" et un intégrateur électronique "L. T. T.". Nous avons utilisé aussi un appareil "AEROGRAPH 600", qui, muni de colonnes adéquates, nous permet la détection et le dosage éventuel de traces de produits "lourds" (traces d'hydrocarbures chlorés ou bromés selon le cas).

Caractéristiques de la colonne montée sur le "VARIAN AEROGRAPH 1200" :

- Rilsan
- Longueur : 10 m ; diamètre intérieur : 4 mm
- Phase stationnaire : squalane (20 % en poids sur Firebrick)
- Pression du gaz porteur (Azote R) : 1,6 bar
- Débit de gaz porteur : 28 cm³/mn
- Alimentation du détecteur

débit d'air	: 394 cm ³ /mn
débit d'hydrogène	: 28 cm ³ /mn
- Température du four : voisine de 55°C.

b) hydrogène.

L'analyse chromatographique de l'hydrogène a été faite sur un appareil "PERKIN-ELMER F 6/3" muni d'un détecteur à thermistances. La colonne, de 2 m de longueur, était garnie de charbon actif et la température du four était de 25°C. Le gaz porteur était de l'azote R.

c) ClH et BrH.

Le dosage des hydracides ClH et BrH a été fait par spectrophotométrie infra-rouge sur un appareil PERKIN-ELMER 221 dans une cellule à gaz munie de fenêtres en NaCl, de parcours optique égal à 10 cm (prélèvement par détente des gaz du réacteur dans l'ampoule, préalablement vidée).

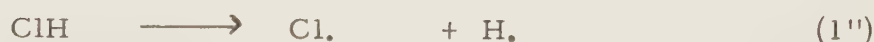
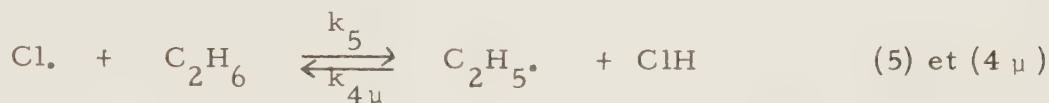
Annexe II

-:-:-:-

Energies de dissociation de liaison,

Energies d'activation, cas de ClH*

Considérons les processus élémentaires suivants :



On a :

$$\Delta H_5^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{ClH}) + \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) - \Delta H_f^\circ(\text{Cl.}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

Or :

$$D(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}) = \Delta H_{1'}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) + \Delta H_f^\circ(\text{H.}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

$$D(\text{Cl} - \text{H}) = \Delta H_{1''}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Cl.}) + \Delta H_f^\circ(\text{H.}) - \Delta H_f^\circ(\text{ClH})$$

D'où :

$$D(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}) - D(\text{Cl} - \text{H}) = \Delta H_5^\circ = \Delta H_{1'}^\circ - \Delta H_{1''}^\circ$$

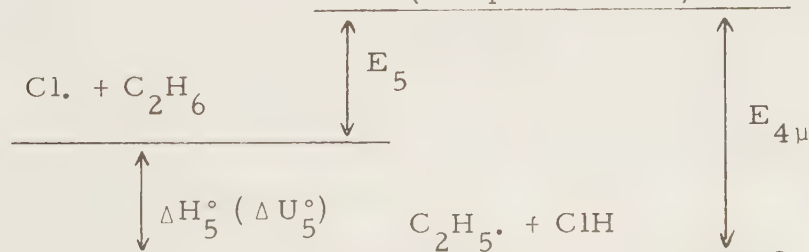
Or, les processus (4 μ) et (5) se faisant sans changement du nombre d'espèces réagissantes :

$$\Delta H_5^\circ = E_{4\mu} - E_5 - \int_0^T \Delta C_p dT$$

Si on néglige, en première approximation, les corrections de température, on obtient :

$$\Delta H_5^\circ \approx E_{4\mu} - E_5 \approx D(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}) - D(\text{Cl} - \text{H})$$

(complexe activé)



* le cas de BrH est analogue.

Annexe III

-:-:-:-

$$\left[\frac{V_o}{(V_o)_{BrH}} \right]^2 \text{ vs } x = \frac{(BrH)_o}{(C_2H_6)_o}$$

On constate sur la figure 3 que pour des valeurs de x supérieures à 0,05, les points expérimentaux sont situés légèrement au-dessus de la courbe "théorique" dont l'équation est du type :

$$\frac{1}{(1 + bx)^{1/2}} \quad [1]$$

Cela se répercute également sur la figure 6 par un écart des points dont l'abscisse est supérieure à 0,05, à la droite tracée à partir des points pour lesquels x est inférieur à 0,05.

L'inhibition observée semble donc être moins importante aux plus fortes valeurs de x (c'est-à-dire aux plus fortes teneurs en BrH) que celle calculée.

Nous pouvons envisager une correction qui tendrait à rapprocher les courbes théoriques et les points expérimentaux.

La constante de vitesse de propagation k_2 est sensible à l'effet de gaz inerte (¹³).

Or :

$$\frac{(V_o)_{BrH}}{V_o} = \frac{k_{2_{BrH}}}{k_2} \cdot \frac{1}{(1 + bx)^{1/2}}$$

Cet effet de gaz inerte tend à remonter un peu les courbes théoriques des figures 3, 4 et 5, aux fortes valeurs de x .

Annexe IV

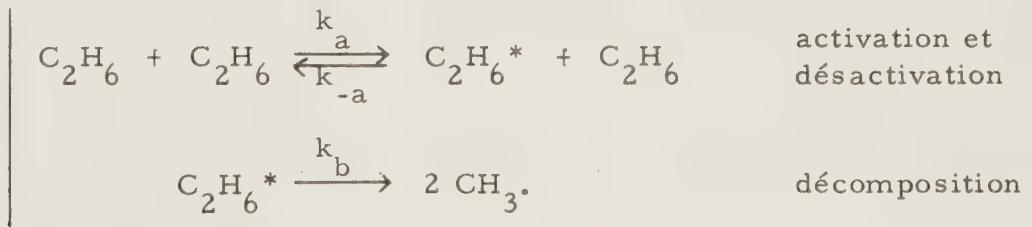
-:-:-:-:-

Amorçage de la pyrolyse de l'éthane

1) Traitement de Lindemann sur la constante d'amorçage k_1

Pour obtenir une formule semi-quantitative donnant la variation de k_1 avec la pression P_0 totale, SCACCHI (¹³) a adopté la théorie de LINDEMANN sur les réactions unimoléculaires.

Les molécules réagissantes y sont supposées activées et désactivées par collision ; une petite fraction des molécules a suffisamment d'énergie pour passer au stade final :



L'état quasi-stationnaire pour $C_2H_6^*$ s'écrit :

$$\frac{d(C_2H_6^*)}{dt} = k_a (C_2H_6)^2 - k_{-a} (C_2H_6^*)(C_2H_6) - k_b (C_2H_6^*) = 0$$

D'où :

$$(C_2H_6^*) = \frac{k_a (C_2H_6)^2}{k_{-a} (C_2H_6) + k_b}$$

La vitesse d'amorçage v_1 s'écrit :

$$v_1 = k_1 (C_2H_6) = k_b (C_2H_6^*)$$

On en déduit donc :

$$k_1 = \frac{k_a k_b (C_2H_6)}{k_{-a} (C_2H_6) + k_b}$$

- à haute pression : $k_{-a} (C_2H_6) \gg k_b$ donc :

$$v_1 = \frac{k_a k_b}{k_{-a}} (C_2H_6) = k_{1\infty} (C_2H_6)$$

avec $k_{1\infty}$ = constante du premier ordre.

- à basse pression : $k_{-a} (C_2H_6) \ll k_b$ donc :

$$v_1 = k_a (C_2H_6)^2$$

avec $k_a = k_{10}$ = constante du second ordre.

k_1 s'écrit alors :

$$k_1 = \frac{k_{1\infty}}{1 + \frac{k_{1\infty}}{k_{10} (C_2H_6)_0}}$$

On s'aperçoit que la représentation de $\frac{1}{k_1}$ vs $\frac{1}{P_0}$ est une droite :

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_{1\infty}} + \frac{1}{k_{10} P_0}$$

SCACCHI ⁽¹³⁾ a étudié expérimentalement cette représentation et a obtenu, à 540°C, pour valeurs de $k_{1\infty}$ et k_{10} :

$$k_{10} \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ mm Hg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{1\infty} \approx 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

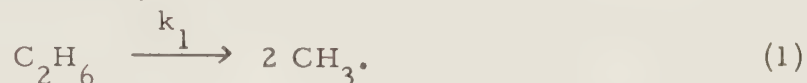
D'où, à 540°C, la variation de k_1 avec P_0 :

$$k_1 \text{ en s}^{-1} \approx \frac{8,5 \cdot 10^{-8}}{1 + \frac{21,4}{P_0}} \quad \text{avec } P_0 \text{ en mm Hg}$$

C'est à partir de cette relation qu'ont été calculées les valeurs figurant dans le tableau de la 2ème partie (III. C 1).

2) Formation du méthane dans la pyrolyse
de l'éthane en présence d'oxygène

En plus de la formation par les réactions de transfert suivant directement la réaction d'amorçage normal :



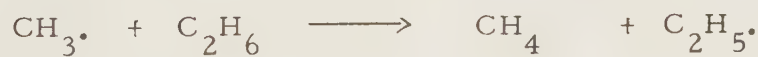
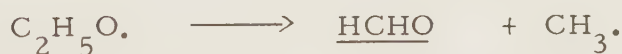
il y a lieu de considérer un mécanisme faisant intervenir l'oxygène ; d'après SCACCHI et coauteurs (¹³), la formation supplémentaire de méthane proviendrait de l'hydroperoxyde $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$, agent de branchement dégénéré donnant naissance au radical éthoxy $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$



Branchement dégénéré :



suivi de :



Annexe V

-:-:-:-

Choix de la température d'expérience pour l'étude de la pyrolyse du néopentane et de l'isobutane

Lors de l'étude expérimentale de la pyrolyse d'un corps pur ou d'un mélange, des informations intéressantes sont généralement obtenues en faisant varier les conditions expérimentales, pression et température.

Des expériences à plusieurs pressions permettent en particulier de préciser la loi de vitesse et d'obtenir, par exemple, dans le cas d'un corps pur, l'ordre initial de la réaction, s'il existe.

Des études à plusieurs températures permettent de déterminer des énergies d'activation et des constantes de vitesse de processus élémentaires, par comparaison des lois de vitesse et des résultats expérimentaux obtenus. La possibilité de travailler à plusieurs températures permet souvent d'obtenir, par des méthodes d'optimisation ou de linéarisation et connaissant d'autres constantes, à la fois l'énergie d'activation et le facteur de fréquence du processus élémentaire considéré.

Des choix de pressions et températures différentes ont été particulièrement précieux dans l'étude de mélanges néopentane-propène (ou isobutène) ⁽¹⁰⁾ ⁽¹⁴⁾. Celle de mélanges éthane-BrH à plusieurs températures exposée dans la seconde partie de ce mémoire a conduit également à des résultats intéressants.

1 - Exemple du néopentane.

Nous avons envisagé et essayé l'emploi de cette technique d'expérimentation avec les mélanges néopentane-hydracide. S'il apparaissait, en raison de la forme des rapports de vitesse, que des études à plusieurs pressions ne conduiraient pas à d'intéressantes vérifications, on pouvait

penser, en revanche, qu'une expérimentation à plusieurs températures permettrait, entre autres, une estimation complète de la constante k_2 .

Cependant, des difficultés d'ordre expérimental ont entravé la réalisation de ce genre d'études :

- la pyrolyse du néopentane pur, et surtout celle des mélanges néo C_5H_{12} -ClH, devient, en effet, sensible à la présence de traces d'oxygène à basse température.

- on pouvait penser alors que si les températures relativement basses étaient à l'origine de difficultés, il suffisait d'expérimenter à des températures plus élevées. Un autre problème se présentait dans ce cas. L'hydracide ajouté accélère fortement la réaction de décomposition thermique du néopentane. Ceci veut dire qu'il est alors très difficile de travailler à des avancements suffisamment faibles pour que les résultats soient interprétables par des schémas cinétiques simples (intervention de l'auto-inhibition) ; en particulier, la méthode de linéarisation décrite en Annexe VI n'était plus utilisable.

Nous étions donc limités à basse température par les traces d'oxygène perturbant les résultats expérimentaux et à plus haute température par des avancements trop grands. La température choisie (480°C) apparaissait comme un bon compromis.

2 - Exemple de l'isobutane.

Ce cas, traité dans la quatrième partie de ce mémoire, semblait assez compliqué et on imaginait difficilement que des résultats quantitatifs, en particulier des constantes de vitesse, puissent en être déduits. En raison de la complexité des modèles mathématiques des lois de rapports de vitesse, il ne nous a pas paru nécessaire, tout au moins à ce stade, d'effectuer des expériences à plusieurs températures.

Annexe VI

-:-:-:-

Détermination de la vitesse initiale de la pyrolyse du néopentane

Les courbes de formation de méthane et d'isobutène lors de la pyrolyse du néopentane présentent une allure très fortement auto-inhibée qui rend illusoire la détermination de la vitesse initiale de la réaction par la mesure de la pente de la tangente à l'origine de ces courbes.

Aussi, d'autres méthodes ont dû être recherchées. D'assez nombreuses méthodes graphiques d'extrapolation ont été publiées dans la littérature. LETORT (⁵³) a préconisé une détermination graphique de la vitesse initiale d'une réaction possédant un ordre double (initial et au cours du temps), mais elle nécessite la détermination des vitesses instantanées en fonction du temps. Cette détermination est longue et délicate et il faut que l'ordre au cours du temps soit constant, ce qui n'est pas le cas pour le néopentane.

Des méthodes, telles que celle de BROCHE et GIBERT (⁵⁴) et celle de CHEVILLON et MAHIEUX (⁵⁵) utilisent directement les résultats expérimentaux. Elles sont fondées sur l'emploi de développements limités, à partir de la notion d'ordre double due à LETORT. Il arrive très fréquemment que leur emploi ne soit pas justifié parce que l'on se trouve hors de la limite de validité des développements limités (⁴⁴).

On pourrait se demander également s'il ne serait pas plus simple d'adapter une formule empirique (polynôme par exemple) à nos résultats expérimentaux et d'en déduire les grandeurs à l'instant initial. Une telle méthode, peut-être valable pour interpoler des résultats, n'est absolument pas sûre pour extrapoler à l'instant initial des données au cours du temps.

Une approche totalement différente a été effectuée par BARONNET

(¹⁰) (¹⁵). Les études de l'inhibition de la pyrolyse du néopentane ont permis d'écrire un mécanisme rendant compte de l'influence de l'isobutène ajouté à l'instant initial. Ce mécanisme peut facilement être étendu à l'action de l'isobutène formé au cours de la réaction (auto-inhibition) et conduit ainsi à une expression de la vitesse instantanée, intégrable en une loi de vitesse moyenne. L'adaptation des paramètres de cette loi de vitesse aux résultats expérimentaux fournit une détermination précise de la vitesse initiale. Cette méthode est relativement compliquée et nécessite l'emploi d'un ordinateur. Il est possible de montrer, avec quelques hypothèses simplificatrices supplémentaires (consommation de néopentane négligée, en particulier) que le mécanisme conduit à une loi de la forme

$$\frac{1}{\bar{V}} = \frac{1}{V_0} + \frac{k_{4\beta} \alpha}{4 k_1 k_3 C_0} \quad [11]$$

avec $C_0 = (\text{néo } C_5H_{12})_0$

$(i-C_4H_8) = (CH_4) = \alpha C_0$

V_0 = vitesse initiale de la réaction

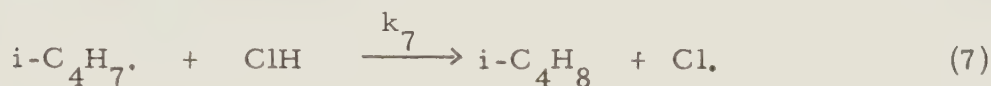
$$\bar{V} = \frac{\alpha C_0}{t} = \frac{(CH_4)}{t}$$

Si l'on porte sur un graphique $1/\bar{V}$ vs α , on accède facilement à $1/V_0$. Cette méthode est applicable tant que la consommation de néopentane reste relativement faible ; elle a l'avantage d'être d'une mise en œuvre facile, mais elle est moins précise que la méthode par ajustement sur ordinateur.

Le problème a donc été résolu pour le néopentane sans additif. Il s'est posé à nouveau lors de l'étude des mélanges néopentane-ClH, les courbes ayant une allure identique à celles obtenues dans les pyrolyses sans additif, avec des avancements beaucoup plus grands, toutes choses égales par ailleurs.

Il est plus difficile d'écrire un mécanisme détaillé au cours du

temps puisque cette fois deux additifs interviennent : l'isobutène, inhibiteur qui se forme au cours de la réaction et l'hydracide, accélérateur ajouté à l'instant initial. Cependant, en complétant le mécanisme proposé pour décrire à l'instant initial la pyrolyse du néopentane en présence de ClH, on peut rendre compte essentiellement de l'action de l'isobutène formé sur la cinétique de la réaction par les processus élémentaires suivants :



Les terminaisons se font par combinaison deux à deux des trois porteurs de chaînes CH_3 . (β .), $\text{néo-C}_5\text{H}_{11}$. (μ .) et $\text{i-C}_4\text{H}_7$. (γ .).

A partir de ce mécanisme et en négligeant le processus (4μ), on peut calculer une expression approchée de la vitesse instantanée de formation de méthane (ou d'isobutène) dans le réacteur, les concentrations étant données à un instant t :

$$\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = \frac{C_o}{dt} \frac{d\alpha}{dt}$$

$$= \frac{k_1^{1/2} (\text{néo C}_5\text{H}_{12})^{1/2} [k_3 (\text{néo C}_5\text{H}_{12}) + k_{4\beta} (\text{ClH})]}{k_{\beta\beta}^{1/2} \left[1 + \left(\frac{k_{\gamma\gamma}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \frac{k_{4\beta} k_6 (\text{i-C}_4\text{H}_8)}{k_5 k_7 (\text{néo C}_5\text{H}_{12})} + \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \frac{k_3 (\text{néo C}_5\text{H}_{12}) + k_{4\beta} (\text{ClH})}{k_2} \right]}$$

Si on néglige la consommation des réactifs (ce qui n'est qu'une approximation, valable à d'assez faibles avancements), on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_{\beta\beta}^{1/2} \left[1 + \left(\frac{k_{\gamma\gamma}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \frac{k_{4\beta} k_6}{k_5 k_7} \alpha + \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} C_o \frac{k_3 + k_{4\beta} x}{k_2} \right]}{k_1^{1/2} C_o^{1/2} [k_3 + k_{4\beta} x]} d\alpha$$

Soit en intégrant entre l'instant 0 et un instant t (avancement α) :

$$t = \frac{k_{\beta\beta}^{1/2}}{k_1^{1/2} C_o^{1/2} [k_3 + k_{4\beta} x]} \left[\alpha + \left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \frac{k_{4\beta} k_6}{k_5 k_7} \frac{\alpha^2}{2} + \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} C_o \frac{k_3 + k_{4\beta} x}{k_2} \alpha \right]$$

La vitesse moyenne de la réaction entre les temps 0 et t s'écrit alors :

$$\bar{V} = \frac{\alpha C_o}{t} = \frac{k_1^{1/2} C_o^{3/2} (k_3 + k_{4\beta} x)}{\left[1 + \left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \frac{k_{4\beta} k_6}{k_5 k_7} \frac{\alpha}{2} + \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} C_o \frac{k_3 + k_{4\beta} x}{k_2} \right]}$$

Or, la vitesse initiale de pyrolyse de néopentane en présence de ClH s'écrit (cf. 3ème Partie, II) :

$$(V_o)_{ClH} = \frac{k_1^{1/2} C_o^{3/2} (k_3 + k_{4\beta} x)}{k_{\beta\beta}^{1/2} \left[1 + \left(\frac{k_{\mu\mu}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} C_o \frac{k_{4\beta} x + k_3}{k_2} \right]}$$

On en déduit facilement :

$$\frac{1}{\bar{V}} = \frac{1}{(V_o)_{ClH}} + \frac{k_{YY}^{1/2} k_{4\beta} k_6 \alpha}{2 k_5 k_7 k_1^{1/2} C_o^{3/2} (k_3 + k_{4\beta} x)} \quad [12]$$

c'est-à-dire une représentation linéaire en fonction de l'avancement α ,
ou, ce qui revient au même, de la pression partielle de méthane.

Sur la figure 16, nous avons représenté les variations de l'inverse de la vitesse moyenne en fonction de α . La linéarité est correctement vérifiée ; cela paraît être un argument en faveur du mécanisme que nous proposons.

Il est à remarquer qu'une telle méthode ne peut être appliquée que pour des points à avancement relativement faible. Elle n'est pas utilisable dans le cas des mélanges néo C_5H_{12} -BrH, car l'intervention d'autres terminaisons impliquant les atomes libres Br. (cf. 3ème Partie, C1) conduit à une relation mathématique de forme différente.

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-

- (¹) M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET et G. SCACCHI -
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 21, 1724 (1966).
- (²) E.W.R. STEACIE - "Atomic and Free Radical Reactions", Reinhold
Publ. Corp., New York, 2e édition (1954).
- (³) N.N. SEMENOV - "Some Problems of Chemical Kinetics and
Reactivity", trad. par BRADLEY, Pergamon Press, London
(1958-59).
- (⁴) A.S. GORDON - "A Review of the Kinetics and Mechanism of the
Pyrolysis of Hydrocarbons", 5th AGARD Combustion and
Propulsion Colloquium, 111 (1963).
- (⁵) M. NICLAUSE et R. MARTIN - "Aspects Chimiques et Physico-
Chimiques du Cracking Homogène d'Hydrocarbures Saturés",
Conférence au 36e Congrès International de Chimie Industrielle
(Bruxelles, sept. 1966) ;
Ind. Chim. Belge, 32, n° spécial, vol. II, 621 (1967).
- (⁶) M. NICLAUSE - "Réactions Radicalaires en Chafnes ; l'Exemple
de la Pyrolyse d'Alcanes Purs en Phase Gazeuse", Conférence
au Symposium de Chimie Radicalaire (Orsay, sept. 1966) ;
Bull. Soc. Chim. Fr., 1599 (1968).
- (⁷) J.H. PURNELL et C.P. QUINN - "The Pyrolysis of Paraffins",
Photochemistry and Reaction Kinetics (publié sous la direction
de P.G. ASHMORE, F.S. DANTON et T.M. SUGDEN),
Cambridge University Press, chap. 12, 330 (1967).
- (⁸) B.G. GOWENLOCK - "The Inhibition of Gaseous Free Radical Chain
Reactions", Progress in Reaction Kinetics (publié sous la
direction de G. PORTER), Pergamon Press, London, vol. 3,
171 (1965).
- (⁹) P. GOLDFINGER, M. LETORT et M. NICLAUSE - Volume commé-
moratif Victor Henri, Desoer, Liège, p. 283 (1947-1948).

- (¹⁰) a) F. BARONNET - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Nancy (1970).
 b) F. BARONNET, M. DZIERZYNSKI, G.M. CÔME, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Symposium Intern. "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 73 ;
 Intern. J. Chem. Kinetics, 3, 197 (1971).
- (¹¹) M.P. HALSTEAD, R.S. KONAR, D.A. LEATHARD, R.M. MARSHALL et J.H. PURNELL - Proc. Roy. Soc., A 310, 525 (1969).
- (¹²) J.H. PURNELL et C.P. QUINN - Proc. Roy. Soc. (London), A 270, 267 (1962).
 C.P. QUINN - Proc. Roy. Soc. (London), A 275, 190 (1963).
 M.C. LIN et M.H. BACK - Canad. J. Chem., 44, 505, 2357 et 2369 (1966).
 A.B. TRENWITH - Trans. Faraday Soc., 62, 1538 (1966) et 63, 2452 (1967).
- (¹³) a) G. SCACCHI - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Nancy (1969).
 b) G. SCACCHI, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Bull. Soc. Chim. Fr., 731 (1971).
- (¹⁴) F. BARONNET, R. MARTIN et M. NICLAUSE - J. Chim. Phys., 2, 236 (1972).
- (¹⁵) F. BARONNET, G.M. CÔME et M. NICLAUSE - J. Chim. Phys., (à paraître).
 F. BARONNET, R. MARTIN et M. NICLAUSE - C.R. Acad. Sc. Paris, 268, 1744 (1969).
- (¹⁶) a) G. SCACCHI, F. BARONNET, R. MARTIN et M. NICLAUSE - J. Chim. Phys., 65, 1671 (1968).
 b) G. SCACCHI, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE - Int. J. Chem. Kin., 2, 115 (1970).
- (¹⁷) K.H. ANDERSON et S.W. BENSON - J. Chem. Phys., 40, 3747 (1964).
- (¹⁸) N. IMAI, T. FUJII et O. TOYAMA - Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 410 (1965).
 N. IMAI et O. TOYAMA - Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 81 (1967).
- (¹⁹) J. MULLER, F. BARONNET, G. SCACCHI et M. NICLAUSE - C.R. Acad. Sc., 272 C, 271 (1971).

- (²⁰) J. MULLER, J.C. ANDRE, F. BARONNET et M. NICLAUSE - C.R. Acad. Sc., 274 C, 566 (1972).
- (²¹) J. MULLER, F. BARONNET et M. NICLAUSE - C.R. Acad. Sc., 274 C, 1772 (1972) ;
The Combustion Institute (Section Française,) I. F. P.,
Rueil-Malmaison, 14-15 septembre 1972.
- (²²) J. MULLER, G. SCACCHI et M. NICLAUSE - (à paraître) ;
3ème Symposium Intern. "Gas Kinetics", Bruxelles (Belgique),
27-31 août 1973.
- (²³) J. MULLER, F. BARONNET et M. NICLAUSE - (à paraître) ;
3ème Symposium Intern. "Gas Kinetics", Bruxelles (Belgique),
27-31 août 1973.
- (²⁴) A. COMBES - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Nancy (1965).
A. COMBES, R. MARTIN, M. DZIERZYNSKI et M. NICLAUSE -
J. Chim. Phys., 64, 869 (1967).
- (²⁵) J. FUSY - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Nancy (1966).
J. FUSY, R. MARTIN, M. DZIERZYNSKI et M. NICLAUSE - Bull.
Soc. Chim. Fr., 3783 (1966).
- (²⁶) M. DZIERZYNSKI - Thèse de Doctorat d'Université - Nancy (1970).
- (²⁷) R. ECKLING, P. GOLDFINGER, G. HUYBRECHTS, G. MARTENS,
L. MEYERS et S. SMOES - Chem. Ber., 93, 3014 (1960).
- (²⁸) a) J.A. KERR - Chem. Rev., 66, 465 (1966).
b) S.W. BENSON - J. Chem. Educ., 42, 502 (1965).
- (²⁹) K.D. KING, D.M. GOLDEN et S.W. BENSON - Trans. Faraday Soc.,
66, 2794 (1970).
- (³⁰) A.F. TROTMAN-DICKENSON et G.S. MILNE - "Tables of Bimolecular
Gas Reactions", NSRDS-NBS 9 (1967).
- (³¹) G. SCACCHI, R. MARTIN et M. NICLAUSE - C.R. Acad. Sc., 275 C,
1347 (1972).
- (³²) P.R. Mc LEAN et D.J. Mc KENNEY - Can. J. Chem., 48, 1782 (1970).
- (³³) G.M. CÔME, F. BARONNET, G. SCACCHI, R. MARTIN et M.
NICLAUSE - C.R. Acad. Sc., 267 C, 1192 (1968).
- (³⁴) G.M. CÔME et F. BARONNET - C.R. Acad. Sc., 268 C, 1917 (1969).

- (³⁵) E. KOVATS - *Helv. Chim. Acta*, 41, 1915 (1958).
R.A. HIVELY et R.E. HINTON - *J. of Gas Chromatography*, 6, 203 (1968).
- (³⁶) Y. GOUSTY - Thèse de Doctorat en Chimie-Physique - Nancy (1970).
- (³⁷) D.R. STULL, E.F. WESTRUM Jr et G.S. SINKE - "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", John Wiley, New York (1969).
- (³⁸) H.H. ROSENBROCK - *Computer J.*, 8, 33 (1965).
- (³⁹) A.F. TROTMAN-DICKENSON et E.W.R. STEACIE - *J. Phys. Chem.*, 55, 908 (1951).
A.F. TROTMAN-DICKENSON, J.R. BIRCHARD et E.W.R. STEACIE - *J. Chem. Phys.*, 19, 163 (1951).
- (⁴⁰) V.N. KONDRATIEV - "Constantes de vitesses de réactions gazeuses" - Moscou (1970).
- (⁴¹) F.D. ROSSINI et coll. - *A.P.I. Tables*, Carnegie Press, Pittsburgh (1953).
- (⁴²) J.A. KERR et M.J. PARSONAGE - "Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions", Butterworths (1972).
- (⁴³) E. FURIMSKY et K.J. LAIDLER - *Can. J. Chem.*, 50, 1123 (1972).
- (⁴⁴) G.M. CÔME - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Nancy (1968).
G.M. CÔME, M. DZIERZYNSKI, R. MARTIN et M. NICLAUSE - *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 23, 1365 (1968).
- (⁴⁵) C. RICHARD - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Nancy (1972).
- (⁴⁶) V.R. STIMSON et J.W. TILLEY - *Austr. J. Chem.*, 25, 793 (1972).
- (⁴⁷) J.F. FOUCAUT - Résultats non encore publiés.
- (⁴⁸) K.D. KING et E.S. SWINBOURNE - *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1145 (1970).
- (⁴⁹) D.H.R. BARTON et K.E. HOWLETT - *J. Chem. Soc.*, 155 (1949).
K.E. HOWLETT - *Trans. Faraday Soc.*, 48, 25 (1952).
- (⁵⁰) G. CHILTZ, P. GOLDFINGER, G. HUYBRECHTS, G. MARTENS et G. VERBEKE - *Chem. Rev.*, 63, 355 (1963).

- (⁵¹) P. GOLDFINGER et G. MARTENS - Trans. Faraday Soc., 57, 2220 (1961).
- (⁵²) G.A. KAPRALOVA et N.N. SEMENOV - Russ. J. Phys. Chem., 37, 35 (1963).
G.A. KAPRALOVA et N.N. SEMENOV - Russ. J. Phys. Chem., 37, 156 (1963).
- (⁵³) M. LETORT - Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Paris (1937).
M. LETORT - J. Chim. Phys., 34, 265 et 355 (1937).
- (⁵⁴) A. BROCHE et R. GIBERT - Bull. Soc. Chim. Fr., 131 (1955).
- (⁵⁵) M. CHEVILLON et F. MAHIEUX - Bull. Soc. Chim. Fr., 1666 (1963).
- (⁵⁶) E.W.R. STEACIE et J.E. PUDDINGTON - Canad. J. Research, B 16, 260 (1938).
- (⁵⁷) A.D. STEPUKHOVITCH, R.V. KOSYREVA et V.I. PETROSYAN - Russ. J. Phys. Chem., 35, 653 (1965).
- (⁵⁸) J.A. RONDEAU, F. BARONNET - Résultats non publiés.
- (⁵⁹) R.S. KONAR, J.H. PURNELL et C.P. QUINN - Trans. Faraday Soc., 64, 1319 (1968).
A.J. DINCES et A.V. FROST - J. Allg. Chem., 3, 747 (1933).
A.D. STEPUKHOVITCH - C.A. 65, 2039 a, (1966).
L. SERES, F. MARTA et A. KISS - Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 73, 571 (1969) - Communication au "Symposium on Gas Kinetics", 8-11 juillet 69, Szeged (Hongrie) (Text of contributed papers p. 88).
F. MARTA - Communication au "Symposium on Gas Kinetics", 8-11 juillet 69, Szeged (Hongrie) (Discussion of Symposium papers p. 218).
- (⁶⁰) J.A. RONDEAU - Doctorat en Chimie-Physique (3e cycle) - Nancy (1972).
F. BARONNET, J.A. RONDEAU et M. NICLAUSE - The Combustion Institute, Section Française, Lille, 9-10 septembre 1971.
J.A. RONDEAU, F. BARONNET et M. NICLAUSE - C.R. Acad. Sc. Paris, 274, série C, 668 (1972) ;
Ibid. 274, série C, 1717 (1972).
- (⁶¹) D.F. Mc MILLEN, D.M. GOLDEN et S.W. BENSON - J. Am. Chem. Soc., 94 : 13, 4403 (1972).

F I G U R E S

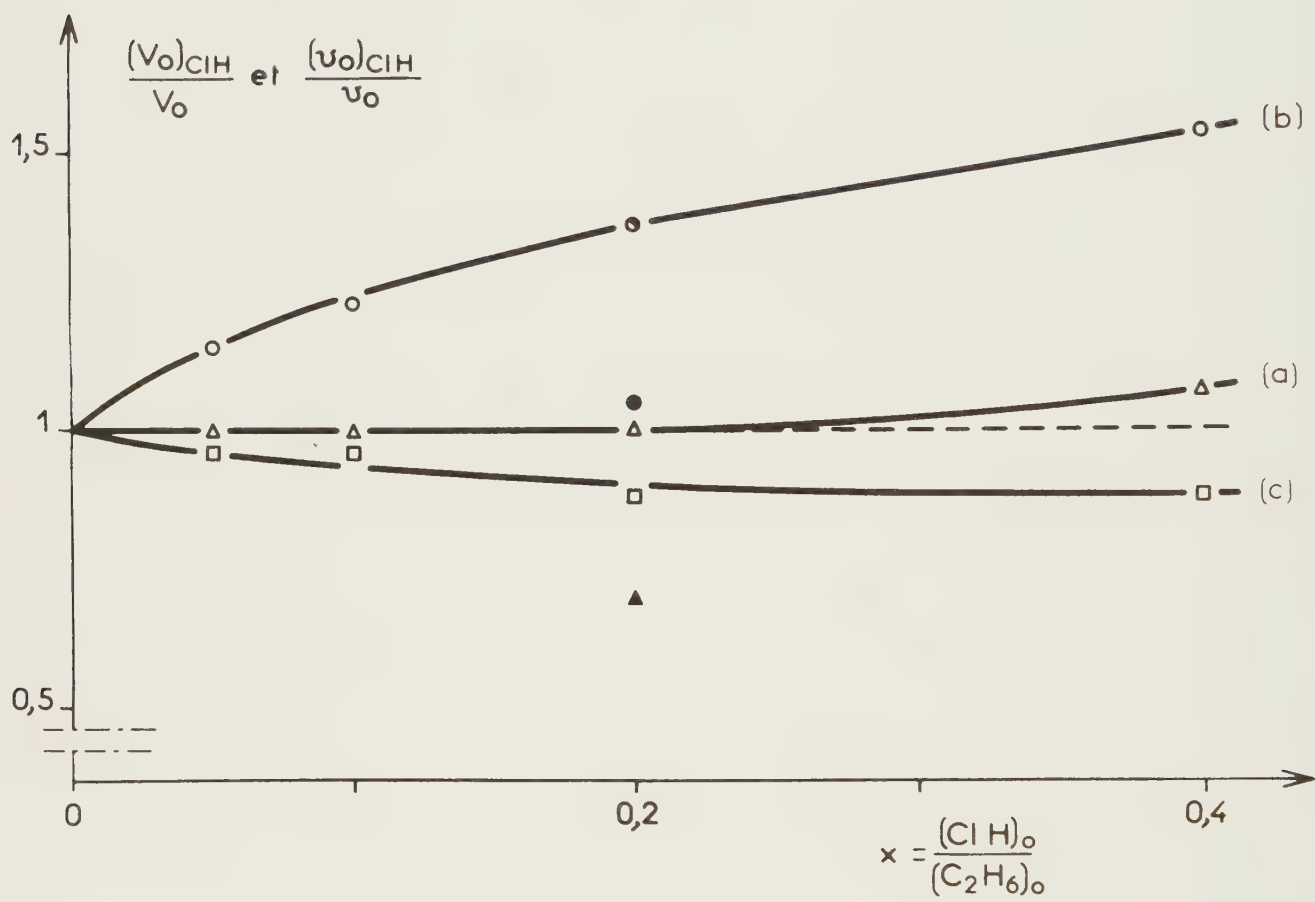


Figure 1

Pyrolyse de l'éthane en présence de ClH

Variations de $(V_o)_{ClH} / V_o$ et $(v_o)_{ClH} / v_o$ $[CH_4 \text{ ou } n-C_4H_{10}]$

avec $x = (ClH)_o / (C_2H_6)_o$

$P_o^{C_2H_6} = 50 \text{ mm Hg}$

$T = 540^\circ C$

- | | | | |
|---|---|----------------------------------|------------|
| ○ | CH ₄ | (réacteur "vide", non traité) | } courbe b |
| ● | CH ₄ | (réacteur "garni", non traité) | |
| ⊙ | CH ₄ | (réacteur "garni", traité à PbO) | |
| Δ | C ₂ H ₄ ou H ₂ | (réacteur "vide", non traité) | courbe a |
| ▲ | C ₂ H ₄ ou H ₂ | (réacteur "garni", non traité) | |
| □ | n-C ₄ H ₁₀ | (réacteur "vide", non traité) | courbe c |

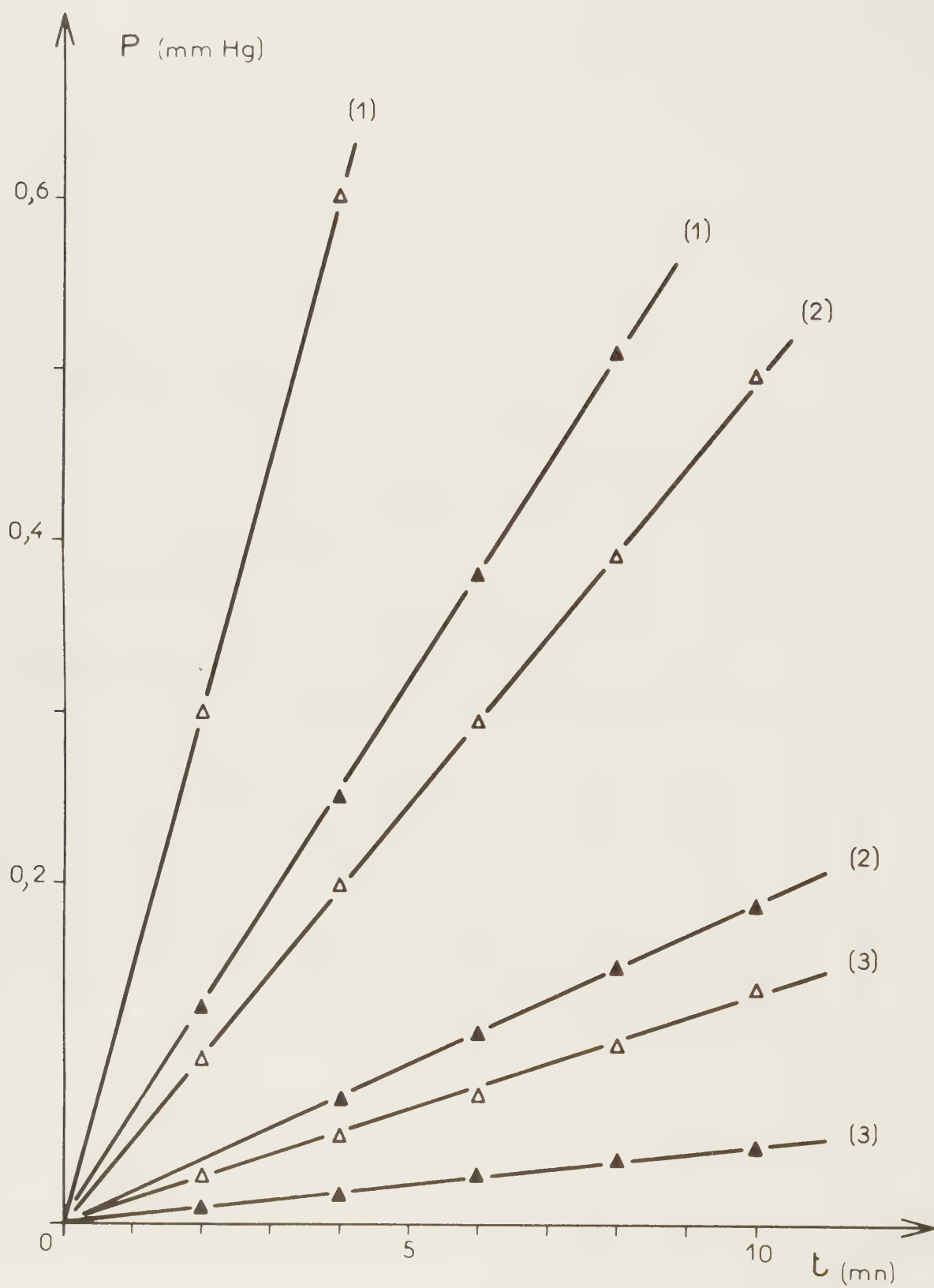


Figure 2

Pyrolyse de l'éthane en présence de BrH

Formation d'éthylène

Δ Formation de C_2H_4 dans le cas de l'éthane pur
($P_{O}^{C_2H_6} = 50 \text{ mm Hg}$)

▲ Formation de C_2H_4 dans le cas où $x = 0,023$
($P_{O}^{C_2H_6} = 50 \text{ mm Hg}$; $P_{O}^{BrH} = 1,15 \text{ mm Hg}$)

Courbes (1) : $560^{\circ}C$

Courbes (2) : $540^{\circ}C$

Courbes (3) : $520^{\circ}C$

Réacteur "vide", non traité

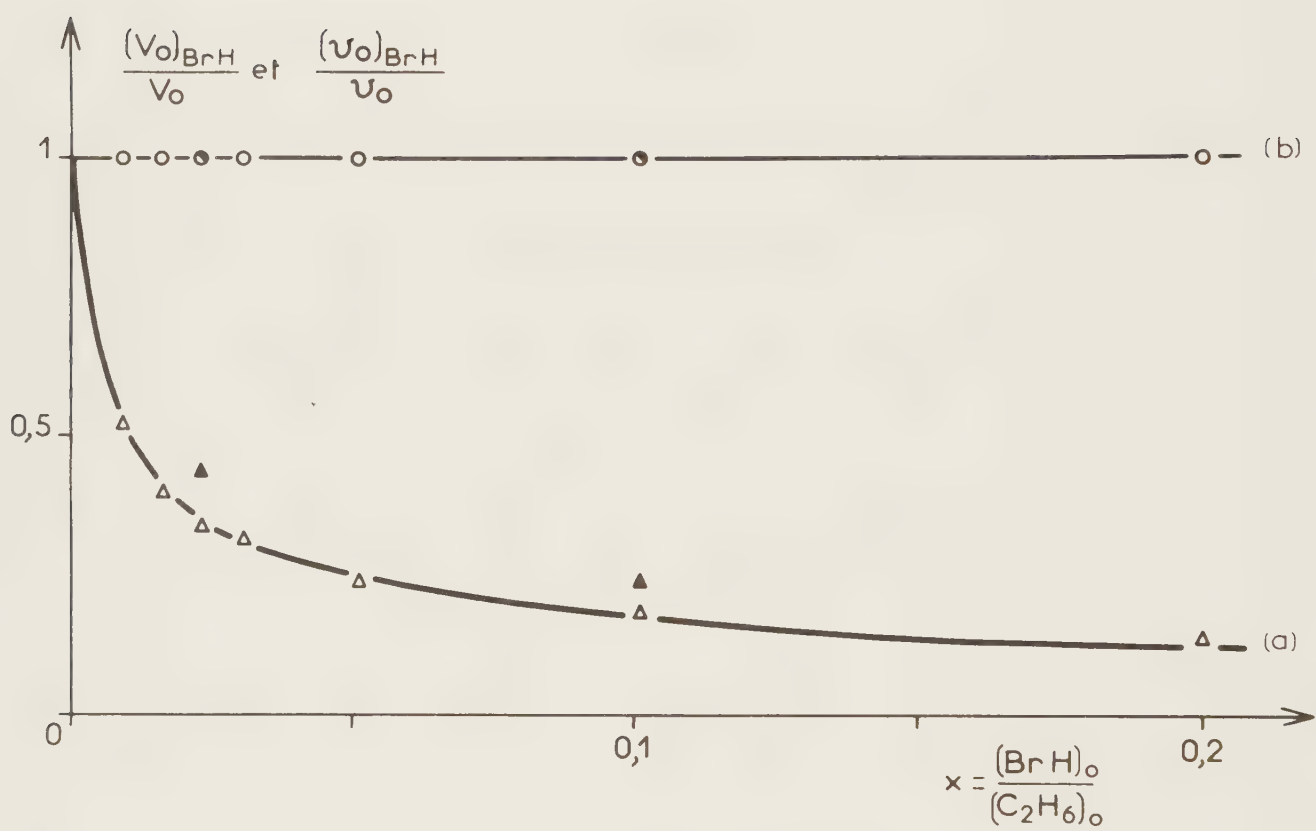


Figure 3

Pyrolyse de l'éthane en présence de BrH

Variations de $(V_o)_{BrH} / V_o$ et $(v_o)_{BrH} / v_o$ $[CH_4]$

avec $x = (BrH)_o / (C_2H_6)_o$

$P_o^{C_2H_6} = 50 \text{ mm Hg}$

$T = 520^\circ C$

CH₄ ○ en réacteur "vide", non traité (b)

● en réacteur "garni", non traité

C₂H₄ Δ en réacteur "vide", non traité (a)

▲ en réacteur "garni", non traité

— courbe théorique $\left[\frac{1}{1 + 320 x} \right]^{1/2}$

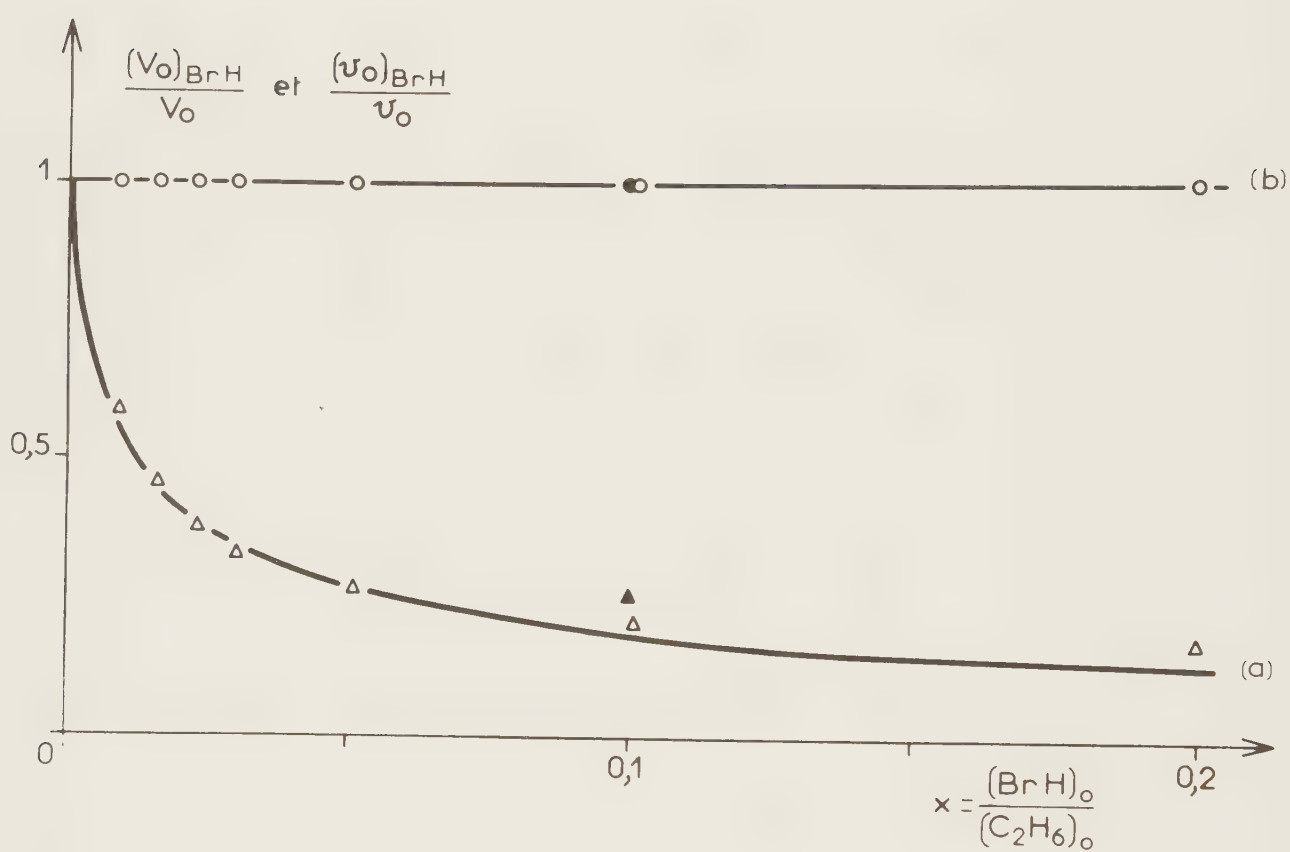


Figure 4

Pyrolyse de l'éthane en présence de BrH

Variations de $(V_o)_{\text{BrH}} / V_o$ et $(v_o)_{\text{BrH}} / v_o$ $[\text{CH}_4]$

avec $x = (BrH)_o / (C_2H_6)_o$

$P_o^{C_2H_6} = 50 \text{ mm Hg}$ $T = 540^\circ\text{C}$

CH_4 ○ en réacteur "vide", non traité (b)
 ● en réacteur "garni", non traité

C_2H_4 Δ en réacteur "vide", non traité (a)
 ▲ en réacteur "garni", non traité

— courbe théorique $\left[\frac{1}{1 + 270 x} \right]^{1/2}$

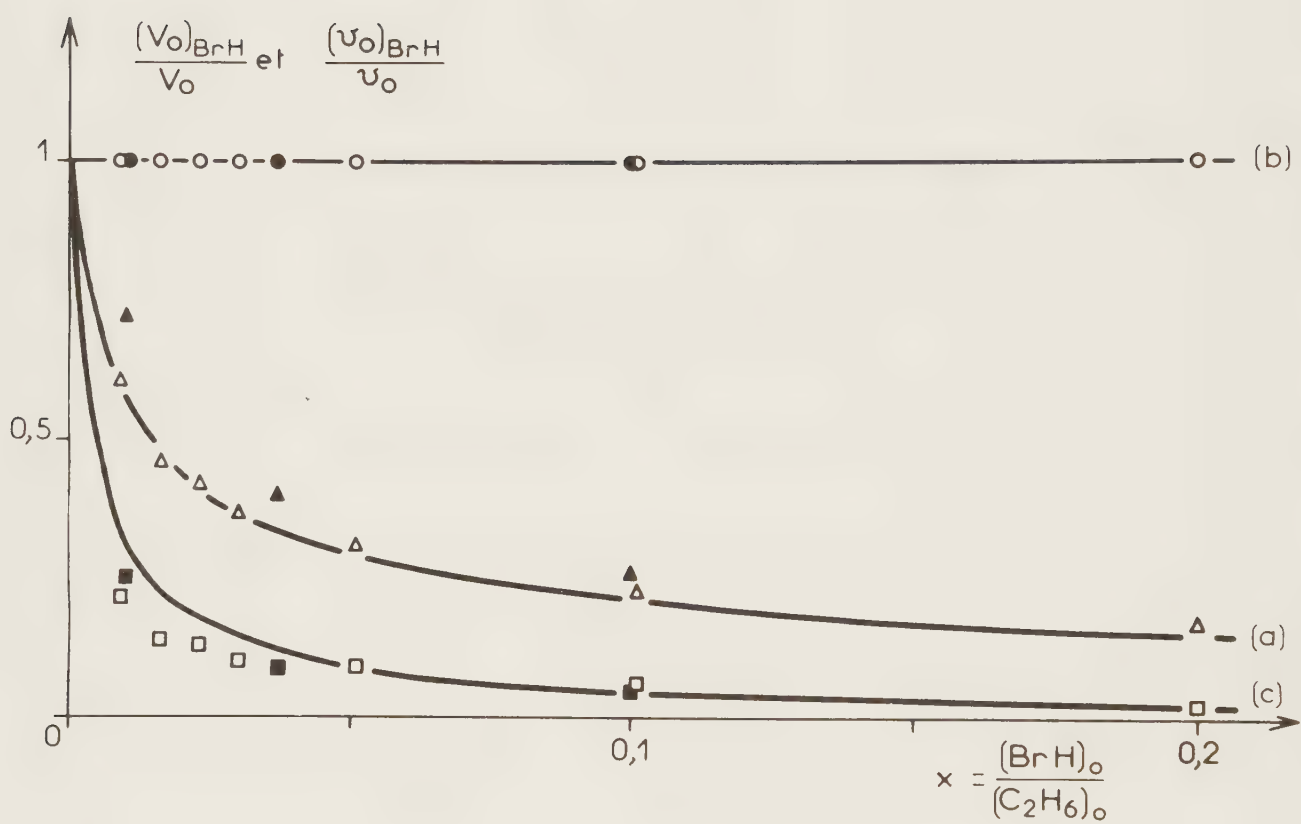


Figure 5

Pyrolyse de l'éthane en présence de BrH

Variations de $(V_o)_{BrH} / V_o$ et $(v_o)_{BrH} / v_o$ $[CH_4 \text{ ou } n-C_4H_{10}]$

avec $x = (BrH)_o / (C_2H_6)_o$

$P_o^{C_2H_6} = 50 \text{ mm Hg}$ $T = 560^\circ C$

<u>CH₄</u>	○	en réacteur "vide", non traité	(b)
	●	en réacteur "garni", non traité	
<u>C₂H₄</u>	△	en réacteur "vide", non traité	(a)
	▲	en réacteur "garni", non traité	
	—	courbe théorique $\left[\frac{1}{1 + 230 x} \right]^{1/2}$	
<u>n-C₄H₁₀</u>	□	en réacteur "vide", non traité	(c)
	■	en réacteur "garni", non traité	
	—	courbe théorique $\left[\frac{1}{1 + 230 x} \right]$	

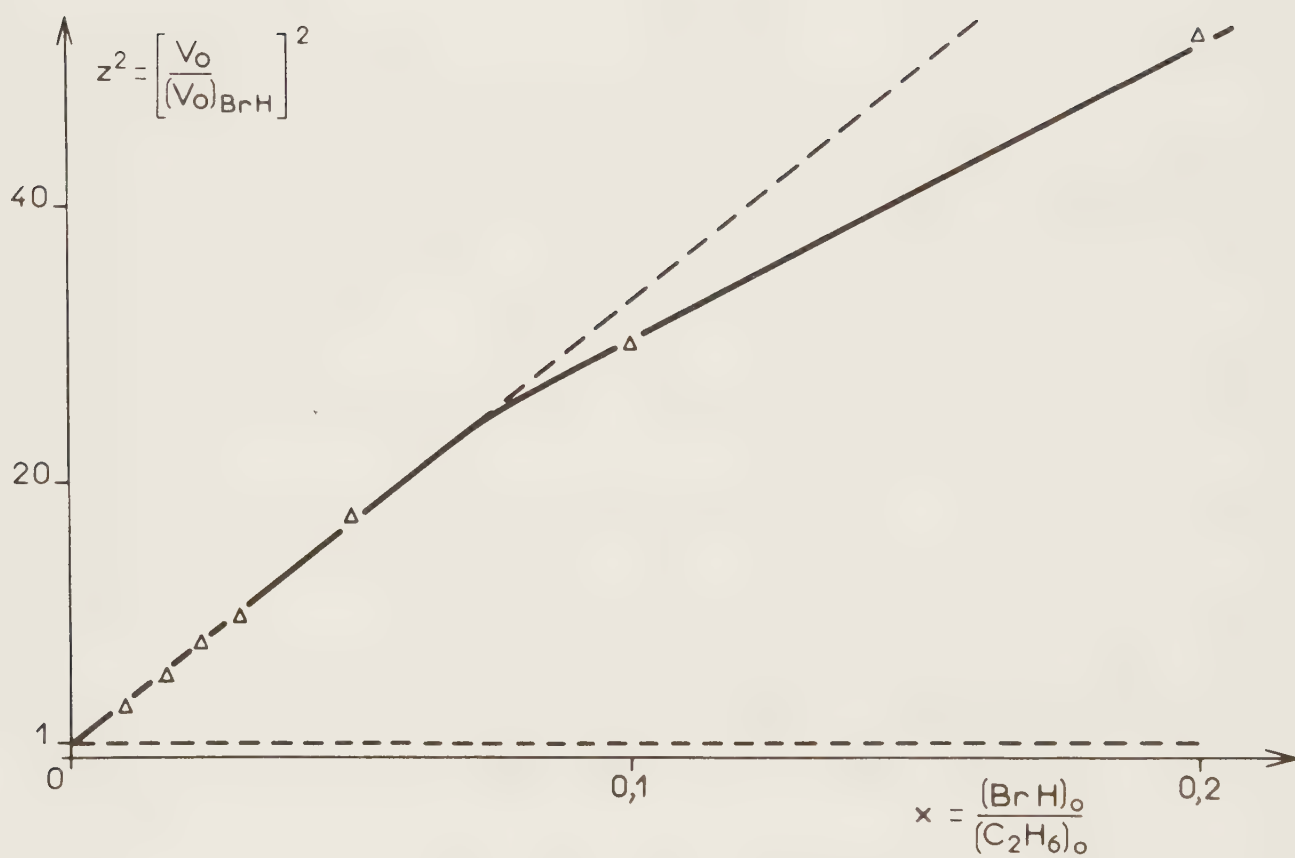


Figure 6

Pyrolyse de l'éthane en présence de BrH

Représentation du rapport $z^2 = \left[\frac{V_0}{(V_0)_{\text{BrH}}} \right]^2$

en fonction de $x = \frac{(BrH)_0}{(C_2H_6)_0}$

$P_{C_2H_6}^0 = 50 \text{ mm Hg}$ $T = 520^\circ\text{C}$

Réacteur "vide", non traité

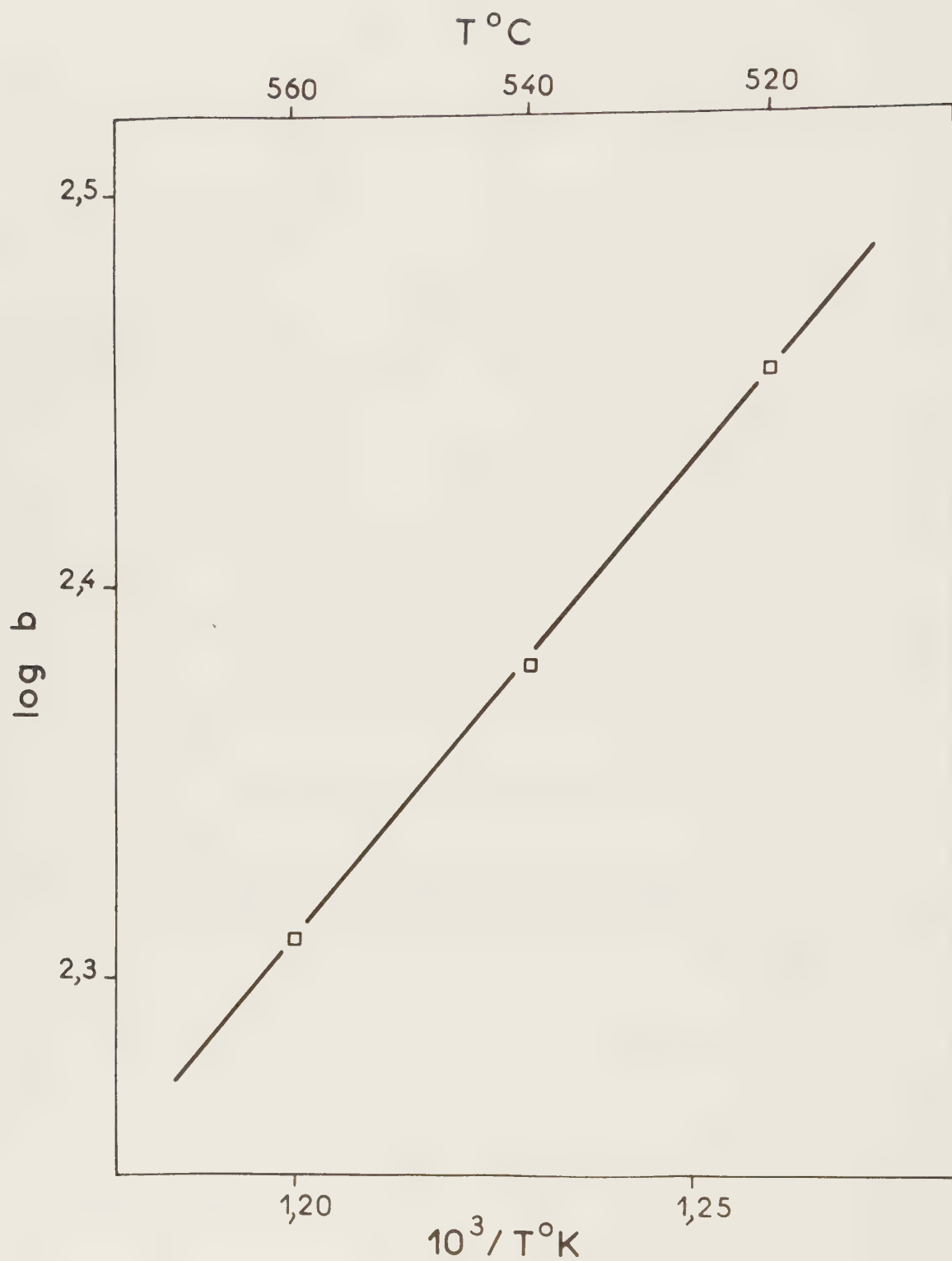


Figure 7

Pyrolyse de l'éthane en présence de BrH

Influence de la température

sur le terme $b = \frac{k_{\mu Y}}{k_{\mu \mu}} \cdot \frac{k_{4\mu}}{k_5}$

$$P_o^{C_2H_6} = 50 \text{ mm Hg}$$

Réacteur "vide", non traité

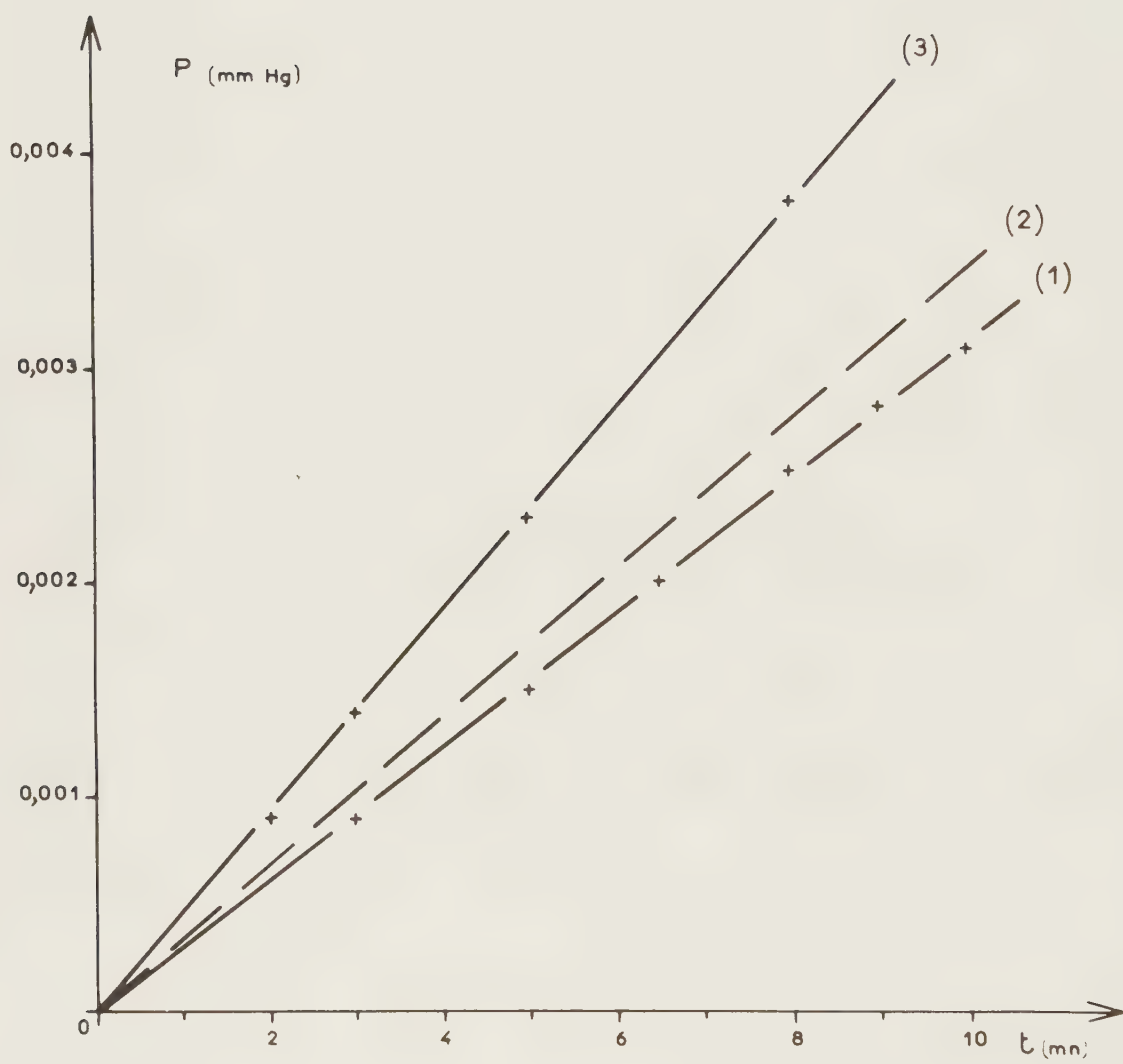


Figure 8

Pyrolyse de l'éthane en présence de ClH

Formation du méthane

$$T = 540^{\circ}\text{C}$$

- (1) $P_{\text{O}}^{\text{C}_2\text{H}_6} = 50 \text{ mm Hg}$, pas d'additif
- (2) $P_{\text{O}}^{\text{C}_2\text{H}_6} = 50 \text{ mm Hg}$, en présence de 20 mm Hg d'inerte (droite calculée)
- (3) $P_{\text{O}}^{\text{C}_2\text{H}_6} = 50 \text{ mm Hg}$, en présence de 20 mm Hg de ClH

Réacteur "vide", non traité

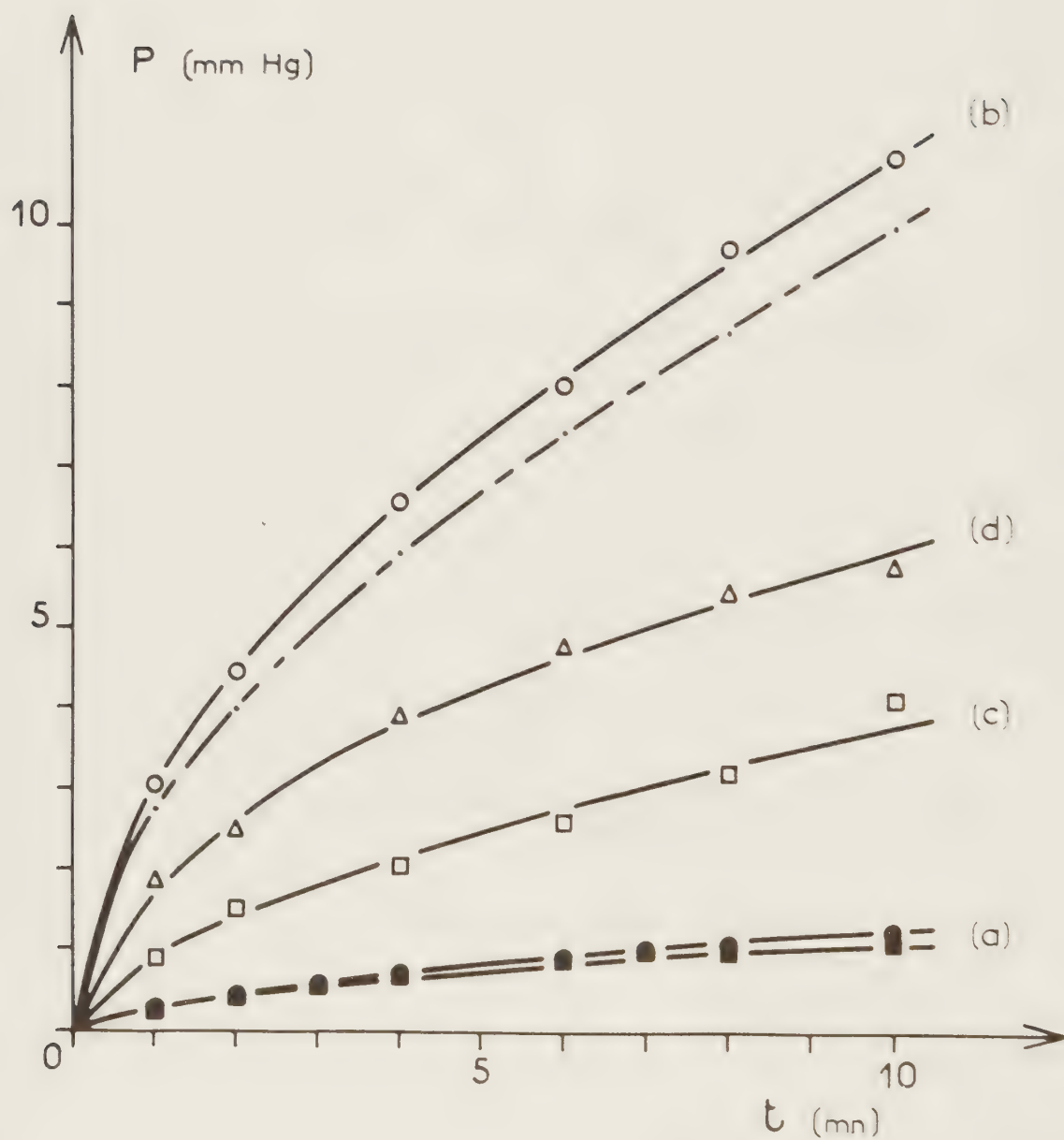


Figure 9

Pyrolyse du néopentane en présence de ClH

Formation des produits principaux

et du chlorure de tertiobutyle (méthyl-2 chloro-2 propane)

$\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12}$
 $P_o = 100 \text{ mm Hg}$ $T = 480^\circ\text{C}$

Réacteur "vide", non traité

●	CH_4	}	Pyrolyse de néo C_5H_{12} pur (courbes a)
■	$i\text{-C}_4\text{H}_8$		
○	CH_4	(courbe b)	} Pyrolyse de néo C_5H_{12} en présence de ClH (60 mm Hg)
□	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	(courbe c)	
Δ	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	(courbe d)	
— . — .		$(i\text{-C}_4\text{H}_8) + (t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl})$	

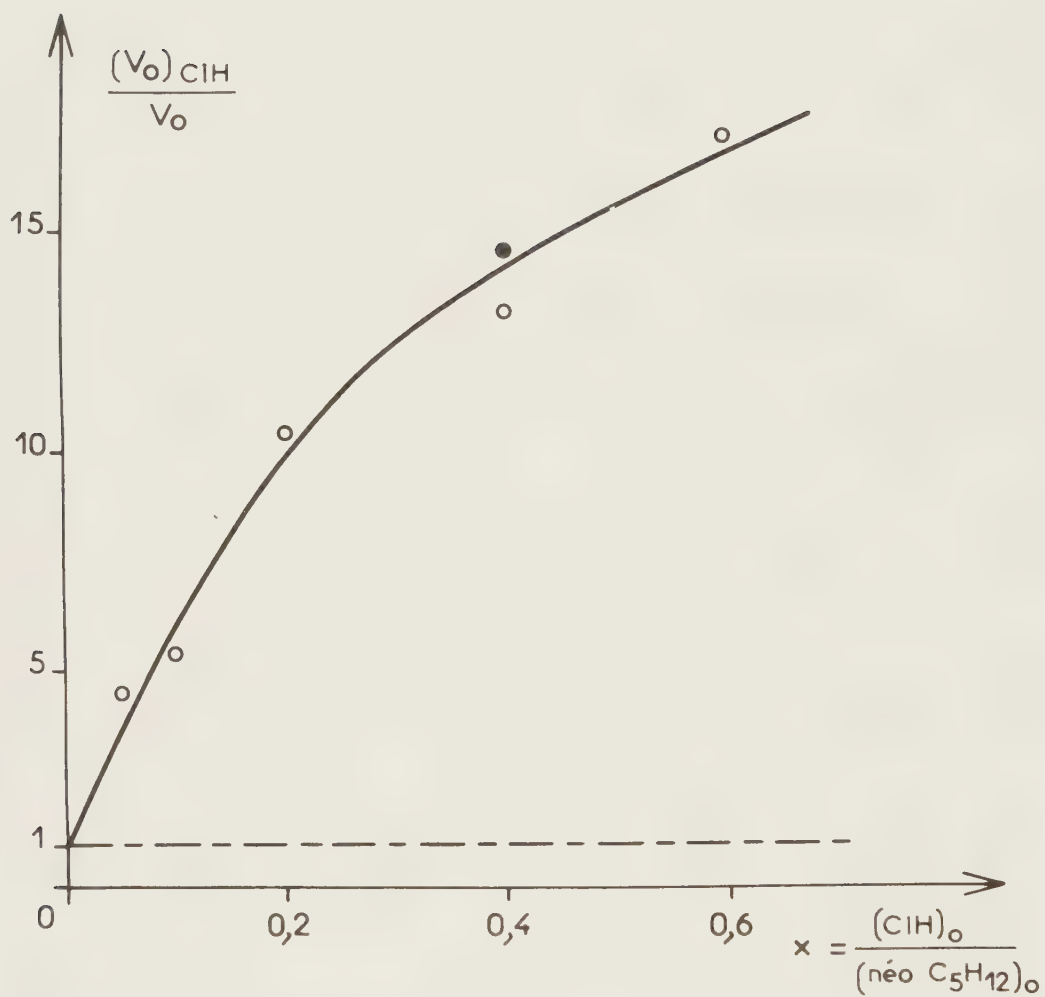


Figure 10

Pyrolyse du néopentane en présence de ClH

Variations de $(V_o)_{\text{ClH}} / V_o$

avec $x = (ClH)_o / (\text{néo } C_5H_{12})_o$

$P_o^{\text{néo } C_5H_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$ $T = 480^\circ\text{C}$

- CH_4 en réacteur "vide", non traité
- CH_4 en réacteur "garni", non traité

— courbe théorique $\left[\frac{1 + 68 x}{1 + 2,5 x} \right]$

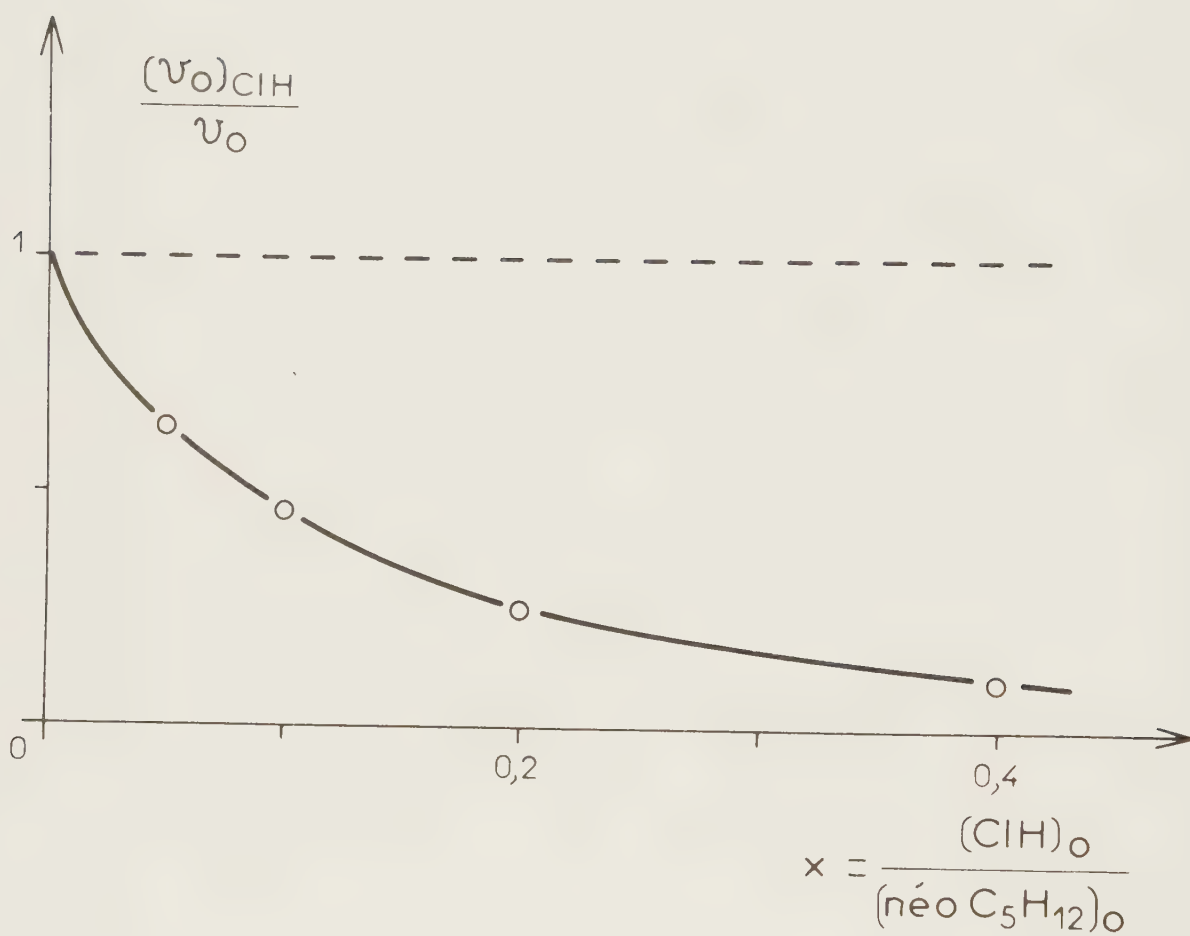


Figure 11

Pyrolyse du néopentane en présence de ClH

Variations de $(v_o)_{\text{ClH}} / v_o$ — [méthyl-2 butène-1]
en fonction de $x = (ClH)_o / (néo\ C_5H_{12})_o$

Réacteur "vide", non traité

$\begin{matrix} \text{néo } C_5H_{12} \\ P_o \end{matrix} = 100 \text{ mm Hg} \qquad T = 480^\circ C$

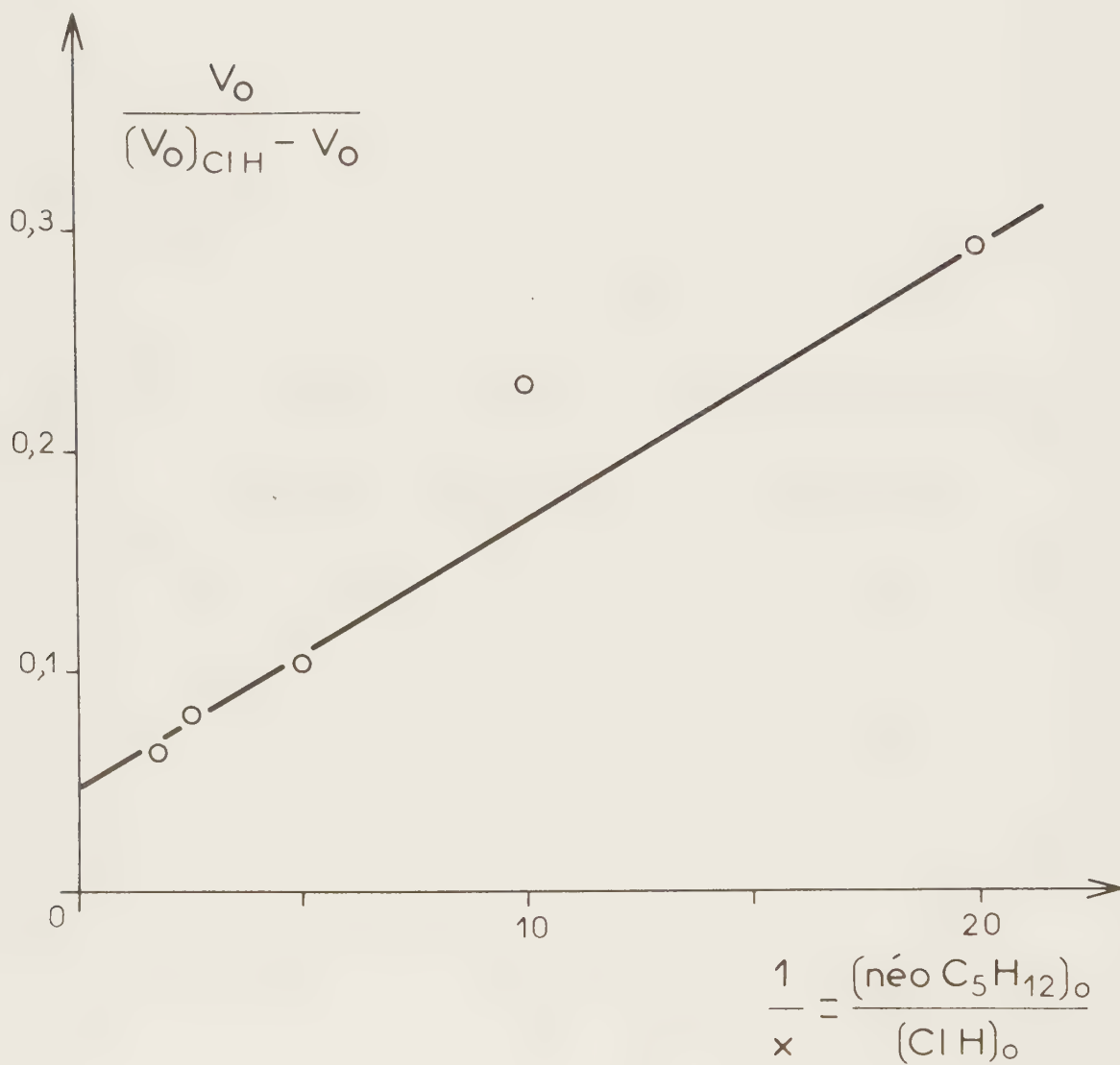


Figure 12

Pyrolyse du néopentane en présence de ClH

$$\begin{aligned} & \text{Variations de } \frac{V_o}{(V_o)_{\text{ClH}} - V_o} \\ & \text{en fonction de } \frac{1}{x} = \frac{(n\acute{e}o\ C_5H_{12})_o}{(ClH)_o} \\ & \frac{V_o}{(V_o)_{\text{ClH}} - V_o} = \frac{1}{a - b} \cdot \frac{1}{x} + \frac{b}{a - b} \end{aligned}$$

(La droite a été tracée en prenant
a ≈ 68 et b ≈ 2,5)

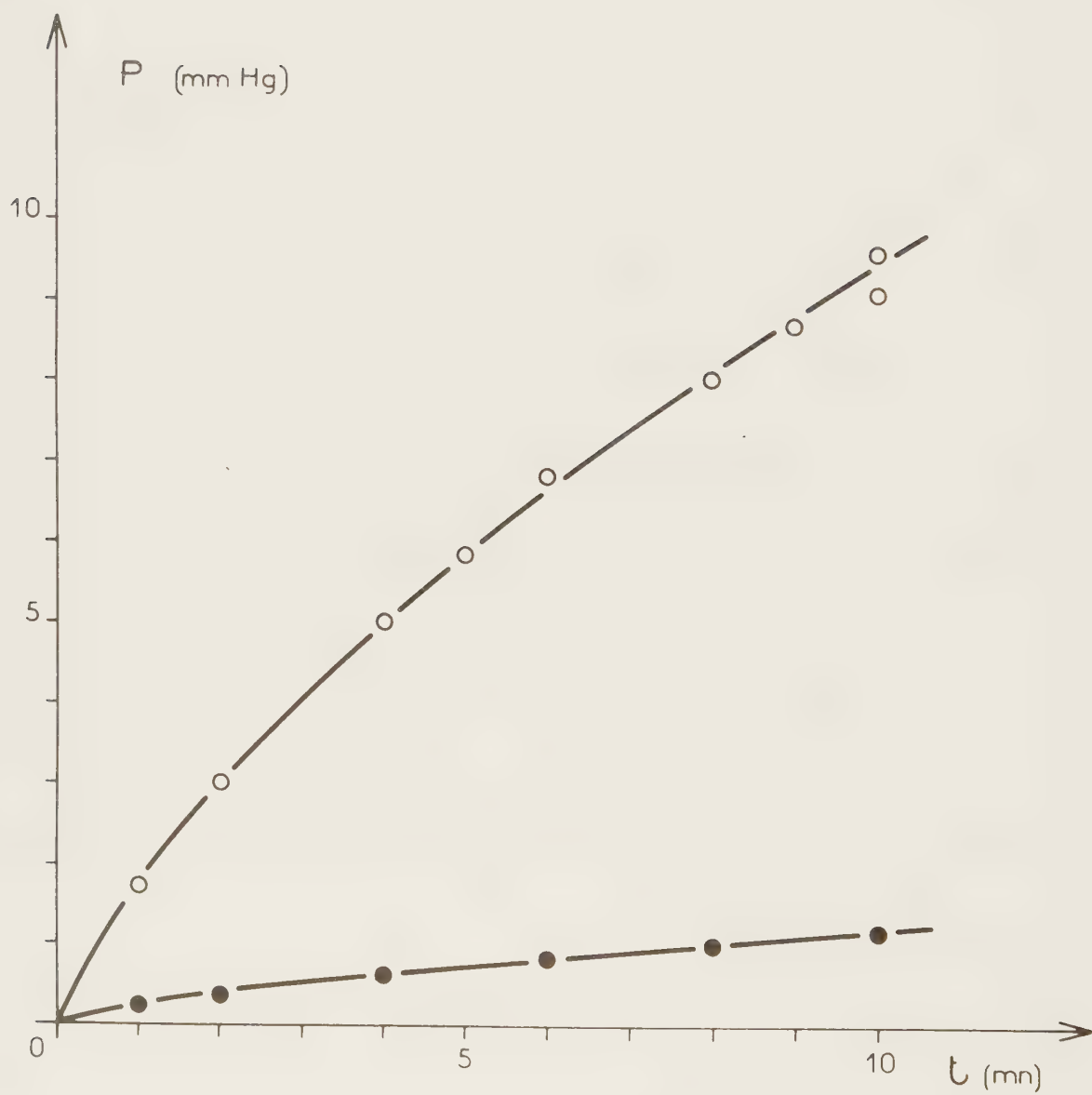


Figure 13

Pyrolyse du néopentane en présence de BrH

Formation de méthane

néo C_5H_{12}
 $P_o = 100 \text{ mm Hg}$ $T = 480^\circ C$

Réacteur "vide", non traité

- Pyrolyse de néo C_5H_{12} pur
- Pyrolyse de néo C_5H_{12} en présence de BrH
(40 mm Hg)

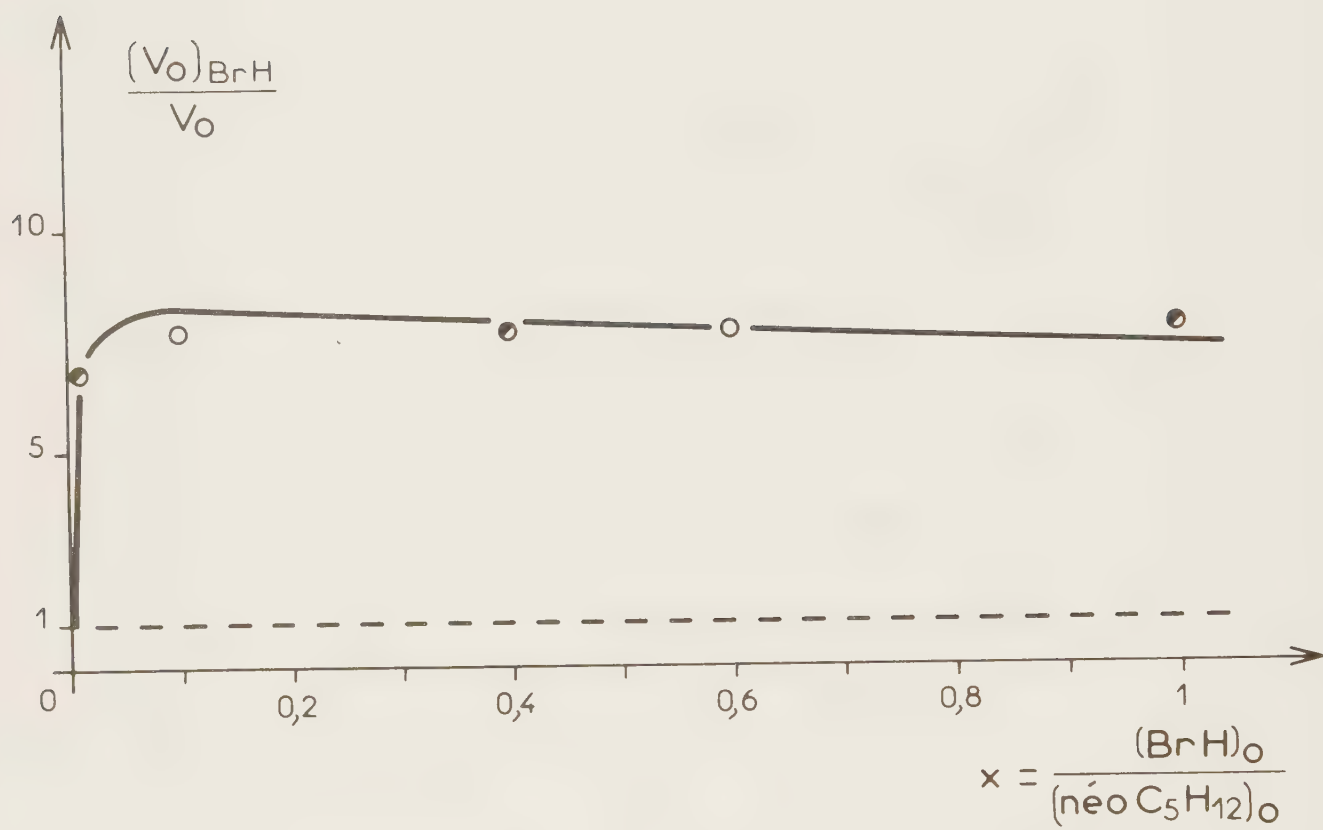


Figure 14

Pyrolyse du néopentane en présence de BrH

Variations de $(V_o)_{BrH} / V_o$

en fonction de $x = (BrH)_o / (néo C_5H_{12})_o$

$P_o^{néo C_5H_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$ $T = 480^\circ C$

- CH_4 en réacteur "vide", non traité
- CH_4 en réacteur "garni", non traité

— courbe théorique $\frac{[1 + 1\,350\,x]}{[1 + 100\,x + 25\,000\,x^2 + 12\,500\,x^3]^{1/2}}$

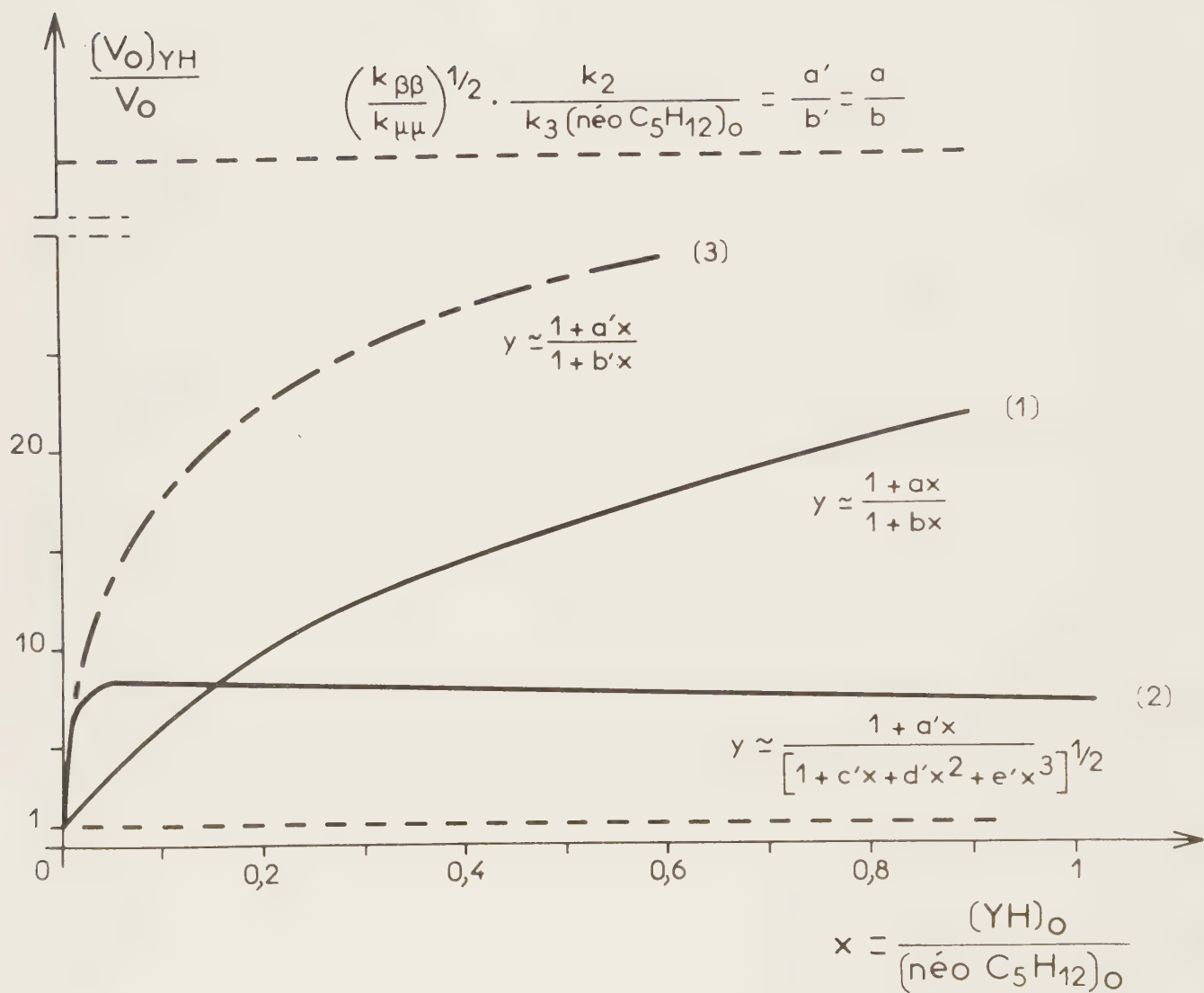


Figure 15

Pyrolyse du néopentane en présence de ClH ou BrH

Comparaison des accélérations relatives
de la pyrolyse par les deux hydracides

$P_o^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$ $T = 480^\circ\text{C}$

- (1) Cas de ClH
- (2) Cas de BrH
- (3) cf. 3e partie III D

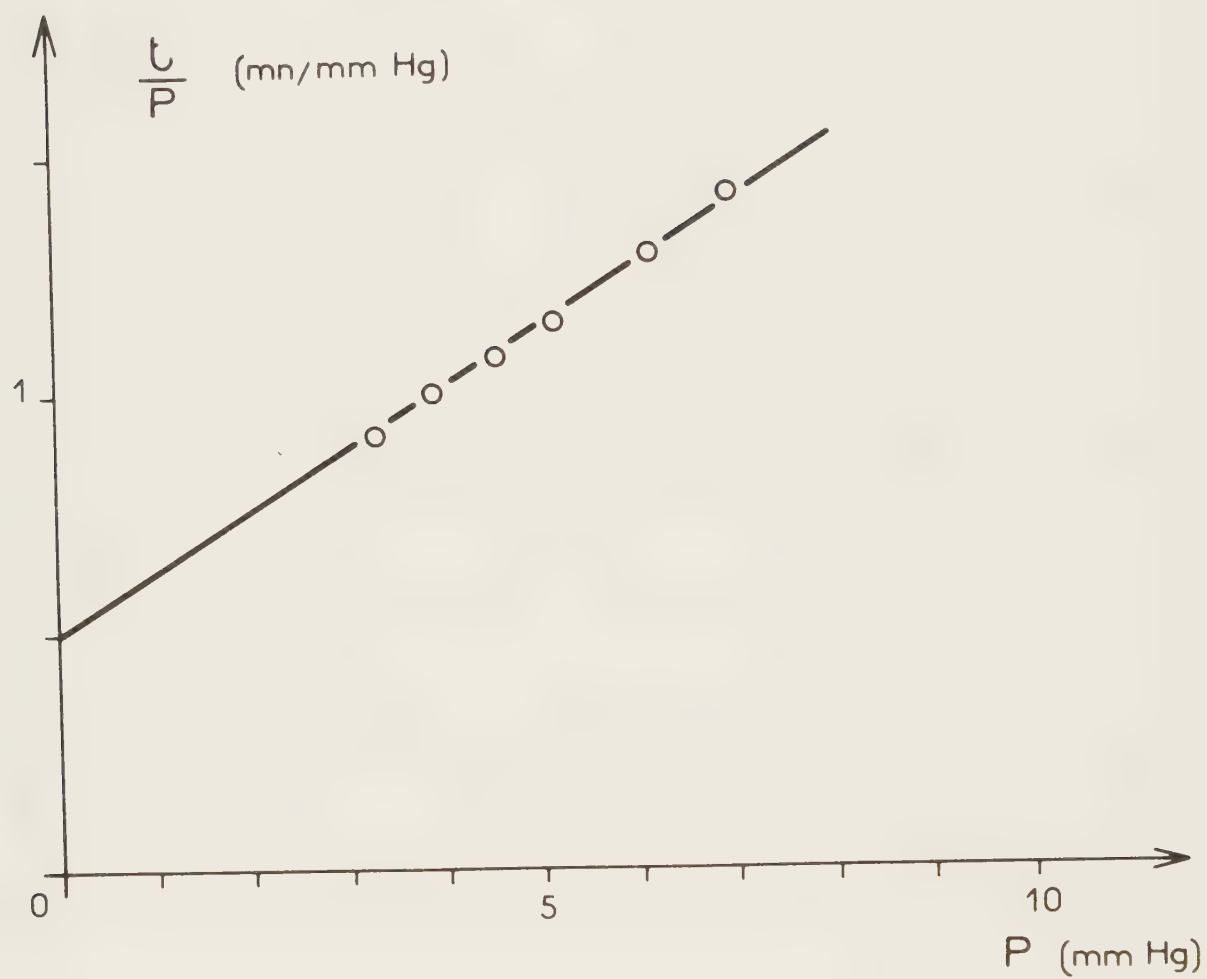


Figure 16

Pyrolyse du néopentane en présence de ClH

Variations de t/P^{CH_4} en fonction de P^{CH_4}

$$P_o^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$$

$$x = 0,10$$

$$P_o^{\text{ClH}} = 10 \text{ mm Hg}$$

Réacteur "vide", non traité

[L'extrapolation à $t = 0$ nous donne $1/(V_o)_{\text{ClH}}$]

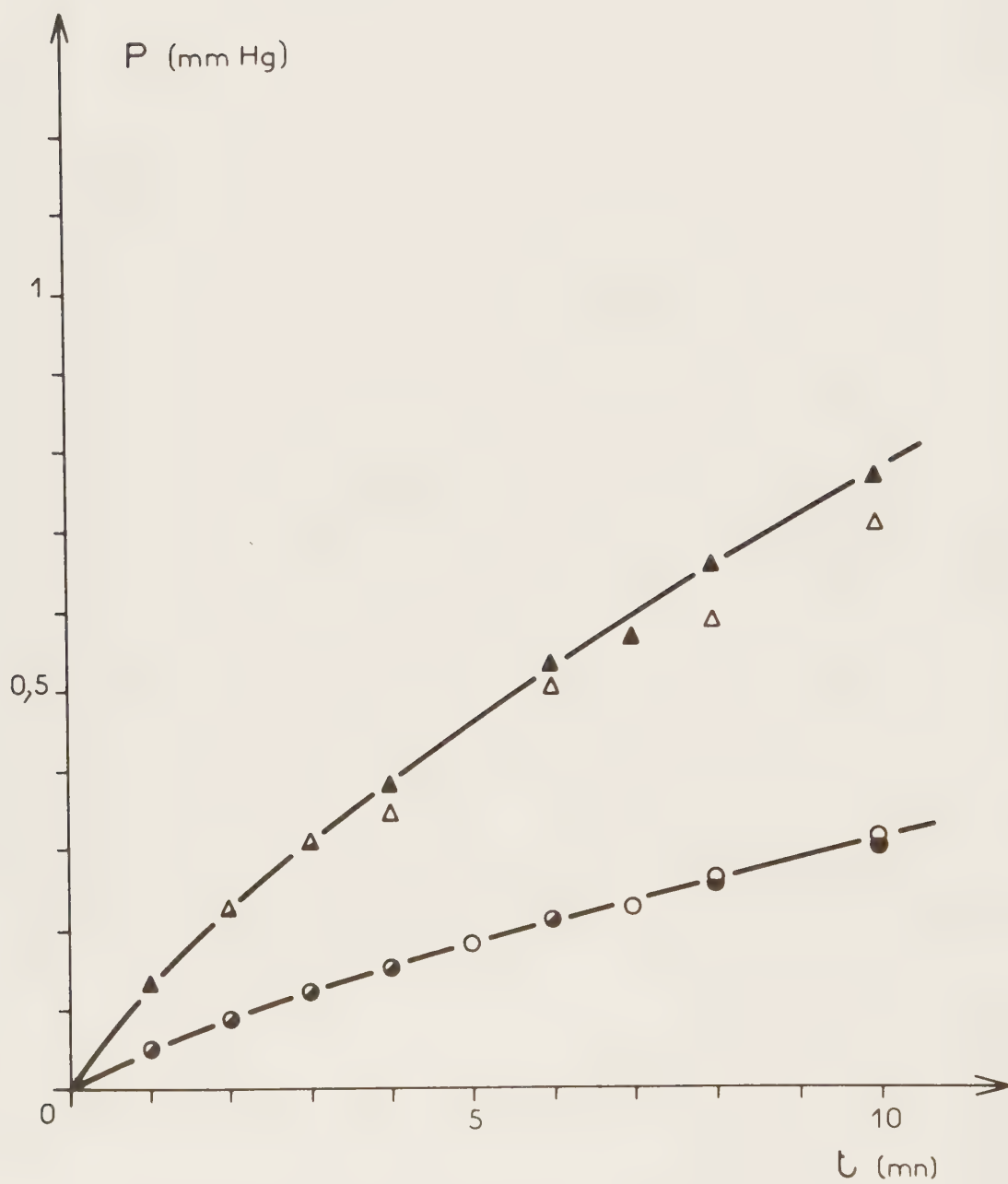


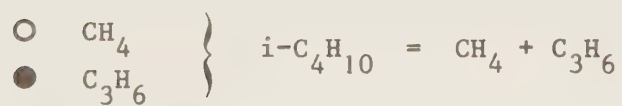
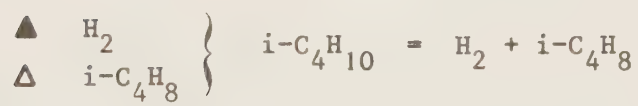
Figure 17

Pyrolyse de l'isobutane pur

Formation des produits principaux



Réacteur "vide", non traité



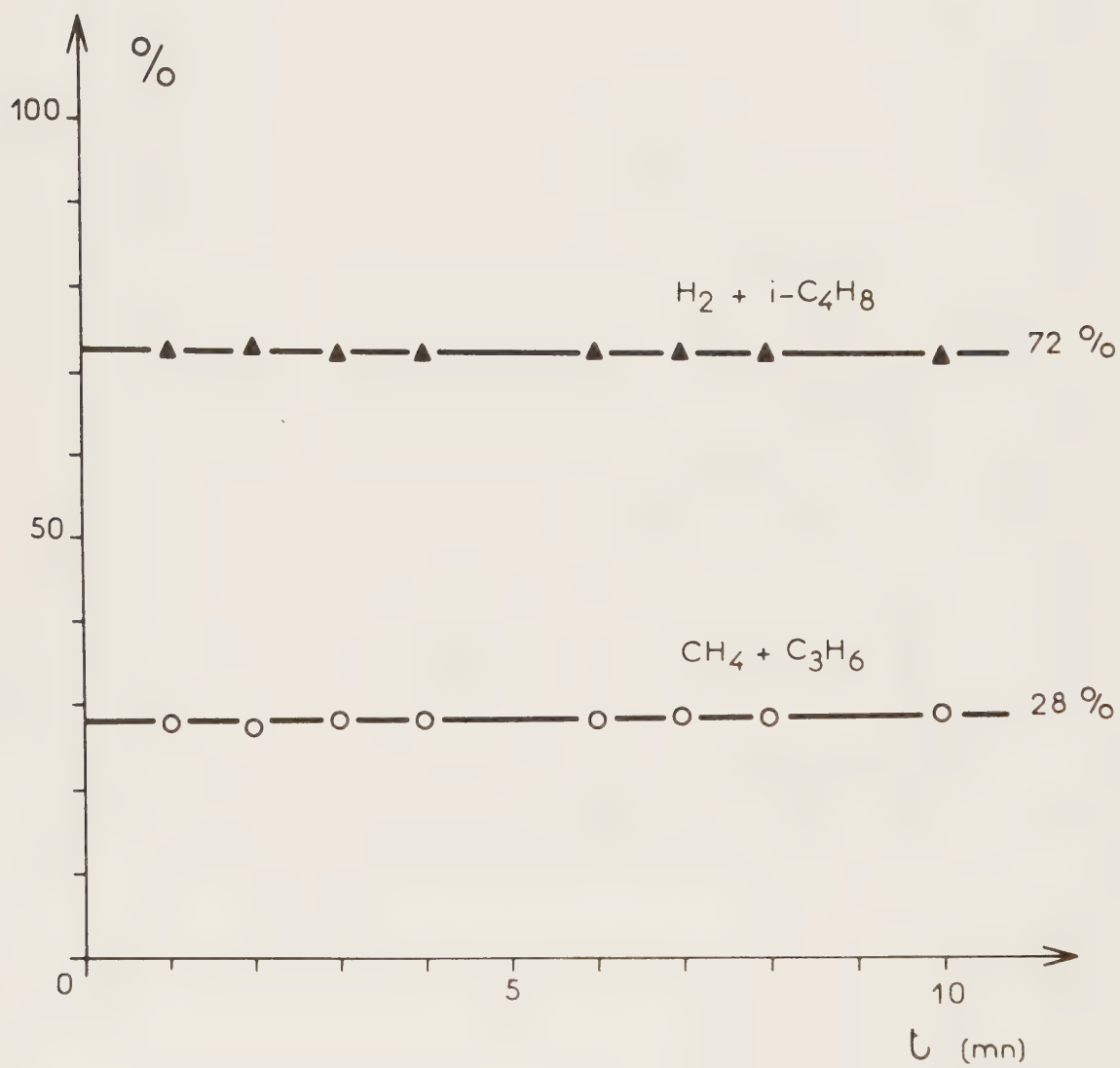


Figure 18

Pyrolyse de l'isobutane pur

Importances relatives des stoechiométries

$$\begin{array}{l} \text{i-C}_4\text{H}_{10} \\ \text{P}_0 \end{array} = 50 \text{ mm Hg} \qquad T = 480^\circ\text{C}$$

Réacteur "vide", non traité

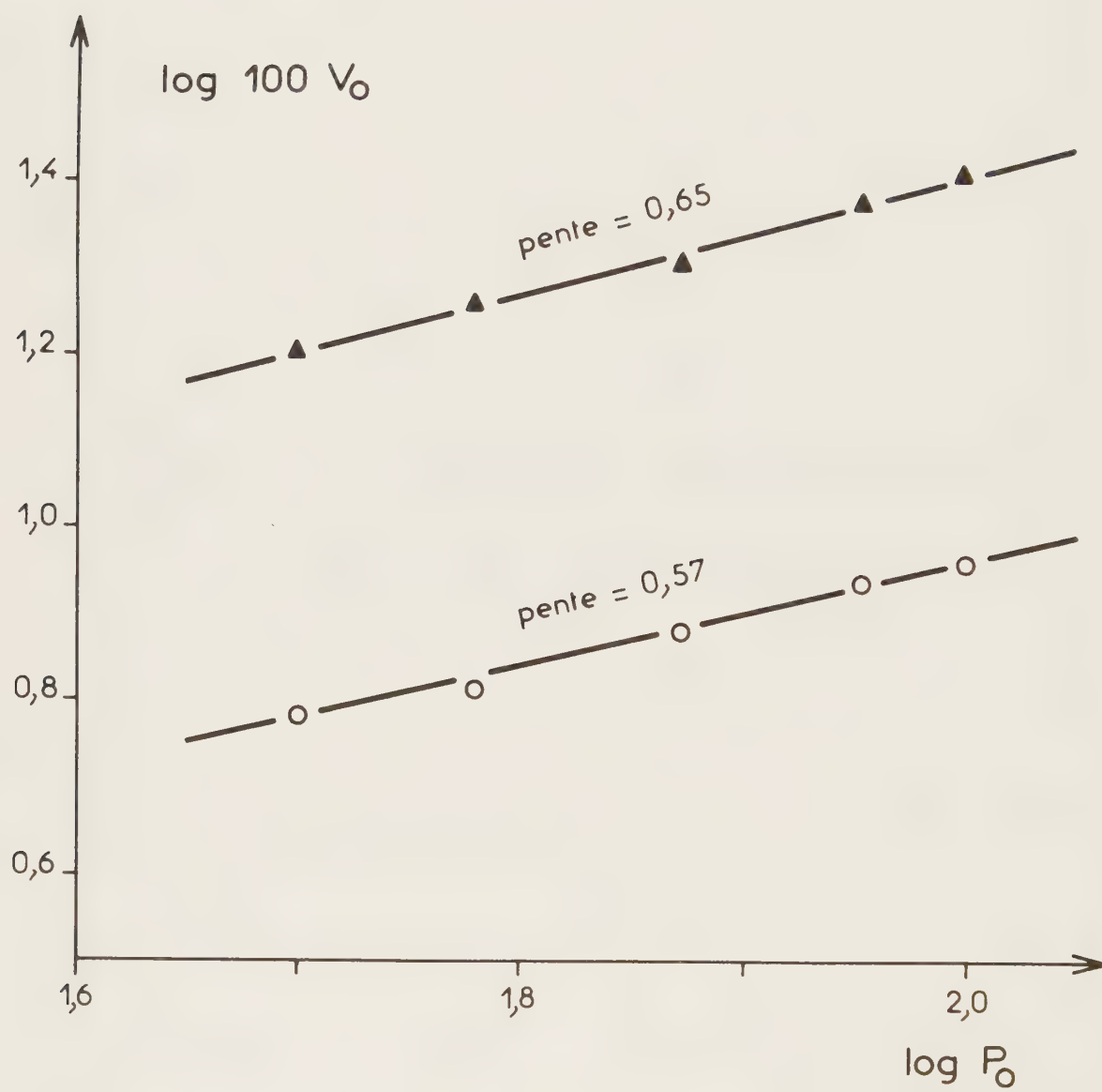


Figure 19

Pyrolyse de l'isobutane pur

Détermination de l'ordre de la réaction

$T = 480^{\circ}\text{C}$

Réacteur "vide", non traité

▲ H_2 (ou $\text{i-C}_4\text{H}_8$)

○ CH_4 (ou C_3H_6)

P_o en mm Hg

V_o en mm Hg/mm

DEUXIEME THESE

-:-:-

Proposition de l'Université

-:-:-

SUR LE MECANISME

D'OXYDATION NON ISOTHERME DU PROPANE

NOM DE L'ETUDIANT : MULLER Jean

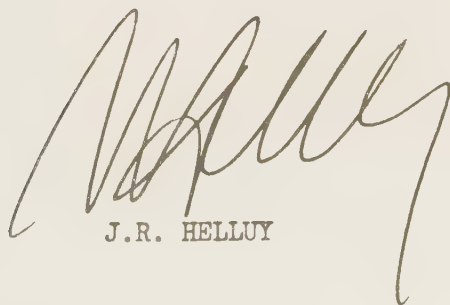
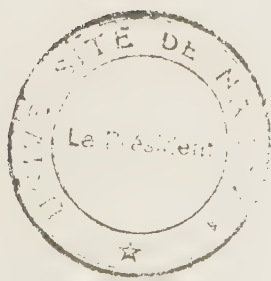
NATURE DE LA THESE : Doctorat ès Sciences Physiques

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 17 juillet 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

